



CARACTÉRISATIONS OPTIQUES, MORPHOLOGIQUES ET ÉLECTRIQUES D'OLIGOANILINES : APPLICATION POUR LES CAPTEURS

Elias E. Fayad

► To cite this version:

Elias E. Fayad. CARACTÉRISATIONS OPTIQUES, MORPHOLOGIQUES ET ÉLECTRIQUES D'OLIGOANILINES : APPLICATION POUR LES CAPTEURS. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2002. Français. NNT : . tel-00454028

HAL Id: tel-00454028

<https://theses.hal.science/tel-00454028>

Submitted on 7 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE S T I M

« SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX »

Année 2002

Thèse de **DOCTORAT**

Spécialité : Science des Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Elias FAYAD

le 05 Juillet 2002

à l'Université de Nantes

**CARACTÉRISATIONS OPTIQUES, MORPHOLOGIQUES ET ÉLECTRIQUES
D'OLIGOANILINES : APPLICATION POUR LES CAPTEURS**

Jury :

Président	M. FROYER Gérard, Professeur, Nantes, France
Rapporteurs	Mme CORDOBA de TORRESI Susana, Professeur, Université de Sao Paulo, Brésil M. CHEVROT Claude, Professeur, Cergy-Pontoise, France
Examineurs	M. ZOAETER Mohamed, Professeur, Doyen de la Faculté de Génie, Université Libanaise, Beyrouth, Liban M. ALAEDDINE Ali, Maître de conférences, Université Libanaise, Beyrouth, Liban M. LOUARN Guy, Maître de conférences, Nantes, France

Directeurs de thèse :

Dr Guy LOUARN <i>Institut des Matériaux Jean Rouxel 2 rue de la Houssinière, 44322 NANTES cedex 3 France</i>	Professeur Mohamed ZOAETER <i>Faculté de Sciences I, dpt de Physique, Laboratoire de Physique des Matériaux Université Libanaise, Beyrouth, Liban</i>	N° ED
---	--	-------

À mon père Fawzi, à ma mère Angel,
à mon bb Alexandra LEVESQUE,
à ma sœur Carole, et à mes frères Maykel et Ramzi,
avec tout mon amour et ma considération.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN).

Je remercie sincèrement le Professeur Serge LEFRANT pour m'avoir accueilli au L.P.C. et pour m'avoir permis de réaliser dans d'excellentes conditions ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements au Professeur Olivier CHAUVET pour ses encouragements.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Susana CORDOBA de TORRESI d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et pour ses judicieuses remarques.

Toute ma gratitude va particulièrement au Professeur Claude CHEVROT, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, et de faire partie de mon jury et pour ces nombreux et précieux conseils.

Mes remerciements distingués vont au Professeur Mohamed ZOAETER d'avoir accepté de faire partie de mon jury et pour son entière disponibilité tout au long de ce travail de thèse.

Mes remerciements vont au Docteur Ali ALAEDDINE d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je suis très reconnaissant envers le Professeur Gérard FROYER pour avoir accepté de faire partie de mon jury, pour son entière disponibilité et nos nombreuses discussions menées dans son bureau.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur le Docteur Guy LOUARN pour l'encadrement de ce travail et sa disponibilité. Son enthousiasme communicatif et ses conseils toujours très constructifs m'ont permis d'effectuer un stage passionnant.

Toute ma reconnaissance va aux Docteurs Sophie QUILLARD et Benoît CORRAZE pour leurs conseils et leurs supports tout au long de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Madame Annie SIMON pour ses précieux conseils dans la réalisation matérielle de cette thèse. Qu'elle soit remerciée pour sa quotidienne bonne humeur.

Je remercie Monsieur Jean-Charles RICQUIER pour son aide indispensable en matière d'informatique.

J'adresse également tous mes remerciements à l'équipe du laboratoire de Physique Cristalline.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

CHAPITRE I :	7
---------------------	----------

LES POLYMÈRES CONDUCTEURS INTRINSÈQUES : DE LA THÉORIE AUX APPLICATIONS

I.1 – GÉNÉRALITÉS

I.2 – LES POLYMÈRES CONDUCTEURS INTRINSÈQUES (PCE)

I.2.1 – Introduction

I.2.2 – Modèle de Conductivité dans les PCE

- *Théorie des bandes*
- *Distorsion de Peierls*

I.2.3 – Dopage et mécanismes de conduction

- *Différents types de porteurs de charges dans les PCE*

I.3 – APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES PCE

I.3.1 – Introduction

I.3.2 – Différentes applications en cours de développement

- *Blindage électromagnétique*
- *Absorption micro-onde*
- *Revêtements transparents et antistatiques*
- *La protection contre la corrosion*
- *Domaine haute tension*
- *Filtrage distribué*
- *Tableaux de circuits imprimés*
- *Applications électrochimiques*
- *Capteurs et biocapteurs à base de polymères et d'oligomères électroactifs*

I.4 – LA FAMILLE DES POLYANILINES (PANI)

I.4.1 – Introduction

I.4.2 – Les formes bases

I.4.3 – Les polyanilines sels

- *Dopage par oxydation*
- *Dopage par protonation*
- *Caractérisation optique de la protonation*

I.4.4 – Principales propriétés des polyanilines

- *Propriétés électro-optiques*
- *Conductivité électrique*
 - Réseau polaronique et forme bipolaronique
 - Concept du dopage secondaire

I.5 – CONCLUSION

Bibliographie

CHAPITRE II :

47

ÉTUDES SPECTROÉLECTROCHIMIQUES DE DIFFÉRENTS OLIGOANILINES

II.1 – GÉNÉRALITÉS

II.2 – LES OLIGOANILINES

II.3 – CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

II.3.1 – Concept de base de l'électrochimie

II.3.2 – Préparation des solutions

II.4 – ELECTROGÉNÉRATION D'ESPÈCES CHARGÉES DANS LE B3

II.4.1 – Caractérisation électrochimique

II.4.2 – Caractérisation spectroélectrochimique UV-vis « in situ »

II.5 – GÉNÉRATION D'ESPÈCES CHARGÉES DANS LE B2Q1

II.6 – GÉNÉRATION D'ESPÈCES CHARGÉES DANS LE B5 et B4Q1

II.7 – CARACTÉRISATION RAMAN DES ESPÈCES CHARGÉES

II.7.1 – Forme semiquinone ou radical cation du B3

II.7.2 – Forme monoprotonée du B3

II.7.3 – Forme semiquinone ou radical dication du B5

II.7.4 – Forme diprotonée dans le B5

II.8 – CONCLUSION

Bibliographie

CHAPITRE III:

91

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES DES CRISTAUX DE N,N' DIPHÉNYL-1,4 PHÉNYLÈNEDIAMINE (B3)

III .1 – INTRODUCTION

III .2 – OBTENTION DES CRISTAUX

III .3 – CARACTÉRISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

III.3.1 – Dispositif expérimental

III.3.2 – Structure des cristaux

- *B3 orthorhombique*
- *B3 triclinique*

III .4 – GÉOMÉTRIE DES ISOMÈRES DANS LES CRISTAUX

III .5 – PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

III.5.1 – Absorption infrarouge

III.5.2 – Diffusion Raman

III .6 – CONCLUSION

Bibliographie

CHAPITRE IV :

107

MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

IV.1 – INTRODUCTION

IV.2 – MISE EN OEUVRE DES COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

IV.2.1 – Dispositif expérimental

IV.2.2 – Procédure de nettoyage des substrats

IV.2.3 – Conditions de dépôt

IV.3 – ANALYSE DE SURFACE PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

IV.3.1 – Les différentes microscopies de force

IV.3.2 – Le mode « contact »

- *Les courbes de force*
- *Le mode asservi*
- *Le mode non asservi*

IV.3.3 – l'AFM en mode « contact intermittent »

IV.3.4 – Informations accessibles avec l'AFM

- *Analyse topographique et métrologique*
- *Mesure des forces d'adhésion*
- *Mesure des frottements*

IV.4 – ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DES COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

IV.4.1 – Etude d'un monocristal de terphenyldiamine

IV.4.2 – Etude des couches minces d'oligoanilines

- *Couches minces de B3*
- *Couches minces de B5*
- *Couches minces de B4Q1*

IV.5 – CARACTÉRISATION RAMAN DES COUCHES MINCES

IV.5.1 – étude par diffusion Raman des films de B3

- *Spectres de poudre de B3 et B3 dopé HCl*
- *Spectres de films minces de B3 neutre*
- *Spectres de films minces de B3 dopé HCl*

IV.5.2 – étude par diffusion Raman des films de B5

- *Spectres de films minces de B5 neutre*
- *Spectres de films minces de B5 dopé HCl*

IV.6 – CONCLUSION

Bibliographie

CHAPITRE V :**143****PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES :
APPLICATIONS CAPTEURS****V.1 – LES CAPTEURS CHIMIQUES**

V.1.1 – Généralités

V.1.2 – Étude bibliographique – contexte international

V.1.3 – Objectifs scientifiques - Méthodologie

**V.2 – MÉCANISMES DE CONDUCTION DANS LES STRUCTURES
MÉTAL/POLYMÈRE/MÉTAL**

V.2.1 – Effet tunnel

V.2.2 – Effet Schottky

V.2.3 – Effet Poole-Frenkel

V.2.4 – Conduction limitée par la charge d'espace

V.2.5 – Conduction par saut

**V.3 – MODÈLES DE CONDUCTION UTILISÉS POUR LES OLIGOANILINES
DOPÉS**

V.3.1 – Introduction

V.3.2 – Les différents modèles de conduction

V.3.2.1 – *Conduction limitée par la charge d'espace*V.3.2.2 – *Transport cohérent : états non localisés*V.3.2.3 – *Transport dans les conducteurs désordonnés : états
localisés*V.3.2.4 – *Conduction par effet tunnel dans les systèmes
hétérogènes : les 2 modèles de Sheng*V.3.2.5 – *Modèle de conduction entre amas polaroniques***V.4 – ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE COUCHES MINCES
D'OLIGOANILINES**

V.4.1 – Méthodes expérimentales pour les mesures de conductivité

V.4.1.1 – *Méthodes de sonde à 4-pointes*V.4.1.2 – *Méthodes à 2-pointes*

V.4.2 – Propriétés électriques des oligoanilines

V.4.2.1 – *Conductivité en fonction du temps de dopage*V.4.2.2 – *Conductivité en fonction de la température***V.5 – CONCLUSION****Bibliographie**

CONCLUSION ET PERSPECTIVES**203**

INTRODUCTION

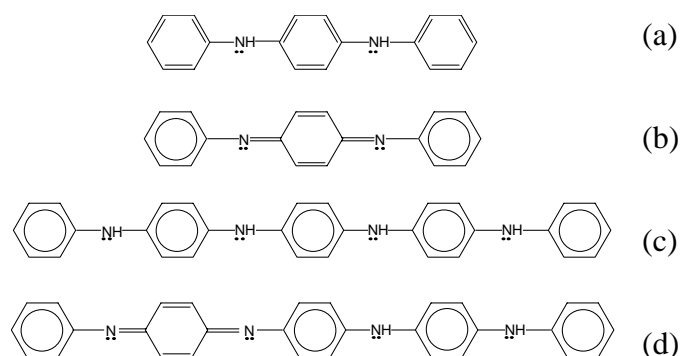
Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux de Nantes et du Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de l'Université Libanaise de Beyrouth. Ces activités de recherche portent essentiellement sur trois thèmes : (i) les propriétés optiques, électrochimiques et vibrationnelles des oligoanilines, (ii) la mise en œuvre et la caractérisation de couches minces d'oligoanilines et finalement (iii) les propriétés électriques de ces couches minces. Plus récemment dans le cadre d'une évolution thématique de l'équipe française et d'une demande de contrat CEDRE avec l'équipe de Beyrouth, je me suis intéressé aux applications de ces matériaux comme couches actives dans les capteurs à gaz pour la protection de l'environnement.

Depuis la découverte des polymères organiques conducteurs, beaucoup de travaux scientifiques théoriques et expérimentaux ont été réalisés pour mieux les connaître. Ainsi, aujourd'hui les chimistes sont capables de préparer des polymères conducteurs faciles à mettre en œuvre et présentant de bonnes conductivités alors que les physiciens proposent des modèles susceptibles d'expliquer les phénomènes complexes conduisant ces polymères à présenter des propriétés électriques intéressantes.

Cependant, le désordre structural de ces polymères au niveau intra moléculaire (interruption de conjugaison, branchements latéraux, fins de chaîne) ainsi que le désordre « conformationnel » (torsion intercycle) restent importants et contrôlent toujours les propriétés physiques des principaux polymères conducteurs. Il est donc très difficile de vérifier expérimentalement les modèles théoriques.

Pour s'en affranchir deux solutions peuvent être envisagées : travailler sur des composés modèles tout à fait contrôlés d'un point de vue chimique d'une part, ou collaborer avec des chimistes capables de synthétiser des polymères de très haute qualité. Dans ce travail nous avons exploré la première solution grâce à une collaboration avec le Pr. MacDiarmid pour les oligomères les plus longs.

Plus précisément j'ai été amené à travailler sur quatre oligoanilines différents (figure suivante) : le N,N' diphenyl-1,4 phénylènediamine ou B3 (a), le N,N'-diphenyl-1,4-benzoquinonediimine ou B2Q1 (b), le B4Q1 (c) et finalement le [4-(phénylamino)phényl]-1,4-phénylènediamine] ou B5 (d).



Ces quatre oligoanilines m'ont amené à aborder respectivement l'influence de l'oxydation, et de la longueur de chaîne sur les propriétés optiques et électriques des matériaux. Ces études vont être présentées successivement dans les 5 chapitres suivants : I) les polymères conducteurs intrinsèques : de la théorie aux applications, II) études spectroélectrochimiques de différents oligoanilines, III) structure et propriétés vibrationnelles des cristaux de n,n' diphenyl-1,4 phénylènediamine (B3), IV) mise en forme et caractérisation de couches minces d'oligoanilines, V) propriétés électriques de couches minces d'oligoanilines : applications capteurs. Ce dernier chapitre sera en partie consacré aux perspectives, lesquelles sont fortement liées aux applications de type capteurs chimiques.

Dans notre premier chapitre, nous proposons une brève présentation des polymères conducteurs et des différentes sortes de porteurs de charges (polaron, bipolaron...). Les applications des polymères conducteurs, déjà industrielles ou à l'étude, sont ensuite proposées. Enfin nous présentons les différentes formes constituant la famille des polyanilines. Nous nous attachons plus précisément à la forme conductrice de la polyaniline : l'éméraldine sel et à ses différents dopages.

Le chapitre II est consacré aux caractérisations électrochimiques et optiques des oligoanilines sels générés essentiellement électrochimiquement. De manière préliminaire, les spectres d'absorption optique "in situ" ont été réalisés afin de déterminer les longueurs d'onde de résonance susceptibles de mettre en évidence les différents "chromophores" présents dans ces sels d'oligomères. Une attribution détaillée des fréquences de vibration fondamentales Raman et infrarouge de ces oligomères est proposée.

Dans le chapitre III un examen plus approfondi d'un composé modèle à trois cycles de la forme complètement réduite des polyanilines, suivant qu'il ait subi une purification par sublimation sous vide ou non, a également été mené. Cette

molécule, dans ces deux états, a été caractérisée par *diffraction des Rayons X*, et *diffusion Raman*. Ces mesures ont mis en évidence le rôle important que joue la notion de conformation moléculaire dans cette famille bien particulière des polymères conducteurs.

Sur les bases des résultats obtenus au chapitre III, le chapitre IV est consacré à l'étude de couches minces d'oligoanilines. En particulier, les paramètres de dépôt, la morphologie des surfaces et la caractérisation vibrationnelle des couches sont détaillés.

Enfin, dans le chapitre V une étude bibliographique sur les capteurs à base de polymères conducteurs ainsi que les principaux modèles de conduction appliqués à ces polymères sont présentés. Nous présentons ensuite, le dopage d'oligolaniline par exposition aux vapeurs d'acide chlorhydrique (HCl) associé aux mesures de *résistivité électrique* menées sur les couches minces.

CHAPITRE I

LES POLYMÈRES CONDUCTEURS

INTRINSÈQUES :

De la théorie aux applications

I.1 – GÉNÉRALITÉS

La catégorie des matériaux que l'on peut classer sous la famille des polymères conducteurs regroupe en réalité deux classes de matériaux bien distincts. Les matériaux dans ces deux classes sont des matériaux composites dans la mesure où il est nécessaire de mettre en combinaison des éléments traditionnels pour conférer les propriétés de conductivité électrique souhaitées au système obtenu.

- ❖ Les polymères conducteurs extrinsèques, qui sont obtenus par ajout de charges conductrices comme le noir de carbone ou des métaux finement divisés dans une matrice polymère normalement isolante.
- ❖ Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCE) dont le squelette est un enchaînement de doubles liaisons conjuguées et qui sont donc naturellement conducteurs électroniques. Cette conductivité ne s'obtient cependant de façon significative qu'avec l'ajout d'agents dopants.

Ainsi, bien que ces deux classes sont constitués par des matériaux composites, il est plus commode de faire référence à ces matériaux sous le nom d'une part de matériaux composites conducteurs, et d'autre part de polymères intrinsèquement conducteurs ^[1].

On englobe parfois une troisième classe de matériaux sous le terme de polymères conducteurs, groupe qui concerne les matières plastiques ayant reçu un traitement de surface afin de présenter un revêtement conducteur électrique intimement lié à leur surface. En dépit de l'importance considérable de ce groupe au plan industriel (surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir un effet de protection contre les champs électromagnétiques), les différentes techniques de revêtement de surface sont aujourd'hui bien connues et ne seront donc pas envisagées dans le cadre de cette étude. Ces technologies de revêtements ont fait l'objet d'une étude particulièrement détaillée publiée dans la revue Innovation 128 ^[1].

Les matériaux composites conducteurs en sont au premier stade de croissance de la courbe de développement technologique. Dans les domaines clé de leur application, surtout dans les domaines de dissipation des charges statiques

(ESD) et d'interférences électromagnétiques (IEM), les avantages de ces matériaux sont à l'heure actuelle largement reconnus, ce qui leur a permis de capter une part considérable du marché. Cependant, l'arrivée toute récente sur ce marché des alliages innovants, des fibres et tissus revêtus, et des films et revêtements à base de polymères intrinsèquement conducteurs est particulièrement mise en exergue.

Nous nous intéressons dans ce travail exclusivement à la deuxième catégorie : les PCE. Les polymères intrinsèquement conducteurs sont des matériaux difficiles à transformer, qui ne peuvent être manipulés comme on le fait dans le cas des polymères thermoplastiques classiques. Cette caractéristique est liée aux exigences de conformation de la chaîne polymère (structure conjuguée), qui sont nécessaires pour atteindre un certain niveau de transfert de charge sous l'effet d'un courant électrique. La conductivité électrique exige une délocalisation des électrons dans une chaîne conjuguée, ce qui impose à son tour un niveau élevé de rigidité de la chaîne, caractéristique qui joue dans le sens d'une limitation de la mobilité thermique. La plupart des polymères intrinsèquement conducteurs sont également insolubles, mais les développements récents, qui concernent l'intégration des groupes de substitution dans le monomère, ont montré la voie d'une future solution de ce problème.

Dans le cadre des polymères intrinsèquement conducteurs, le deuxième problème d'ordre général tient à leur stabilité à haute température ou dans des conditions d'humidité élevée. Cette caractéristique constitue un facteur limitatif de la viabilité commerciale de ces matériaux.

A l'heure actuelle, une large part des efforts de recherche dans le domaine des polymères intrinsèquement conducteurs est effectuée dans les thèses soutenues dans les établissements universitaires. On trouve ici le reflet du statut de ces matériaux innovants, la compréhension limitée du mécanisme de la conduction et de la relation mal comprise entre morphologie et propriétés chimiques/physiques.

Les polymères intrinsèquement conducteurs sont encore dans la phase d'induction de leur courbe de développement technologique, en dépit de l'intérêt considérable qui a été démontré à l'échelle internationale à travers ces 25 dernières années.

La plupart des polymères, surtout ceux qui sont utilisés de manière courante, sont considérés comme étant des isolants électriques. Ces 25 dernières années, des efforts concertés ont été mis en œuvre par les chercheurs pour mettre au point les polymères intrinsèquement conducteurs. Ces efforts ont rencontré un succès partiel dans la mesure où l'on a pu synthétiser des polymères affichant des niveaux élevés de conductivité, mais ces matériaux sont généralement difficiles à transformer et sont affectés d'une stabilité limitée, ce qui limite leurs applications commerciales. Obstacle important sur la voie du développement des polymères intrinsèquement conducteurs : l'absence de toute compréhension globale au niveau des mécanismes conducteurs.

Dans d'autres domaines de la science, on a établi qu'une compréhension suffisante de la relation entre structure microscopique et propriétés macroscopiques pouvait permettre la conception de matériaux doués de propriétés spécifiques. Cependant, à l'heure actuelle, aucune théorie bien définie ne permet de lier la conductivité des polymères à la structure chimique du motif répétitif dans la chaîne. Un bref résumé des connaissances sur les polymères conducteurs intrinsèques est utile à ce stade.

I.2 – LES POLYMÈRES INTRINSÈQUEMENT CONDUCTEURS

I.2.1 – Introduction

Les polymères conducteurs sont des matériaux organiques possédant une structure conjuguée, c'est à dire présentant une alternance de liaisons simples assurant la cohésion du squelette carboné, et de liaisons doubles où les électrons π sont plus ou moins délocalisés le long de la chaîne ^[2]. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre des polymères conjugués unidimensionnels, les polymères conducteurs, sont alors essentiellement de type isolant ou semi-conducteur et non métallique. Il est aujourd'hui bien connu qu'il est possible d'augmenter la conductivité électronique de ces matériaux (qui présentent des électrons faiblement liés (électrons π)) en les *dopant* par oxydo-réduction avec des accepteurs (oxydants) ou des donneurs (réducteurs) d'électrons (dopage dit de *type p* ou *n* par analogie avec

les semi-conducteurs inorganiques). On dit de ces polymères qu'ils sont électro-actifs.

Il y a encore une trentaine d'années, les matériaux polymères étaient surtout connus pour leurs bonnes caractéristiques d'isolants électriques. Le caractère métallique d'un polymère conjugué a été évoqué pour la première fois par Burt lors de son étude du poly(nitrure de soufre) $(\text{SN})_x$ ^[3]. Cependant, il faudra attendre les années 60 pour que les propriétés conductrices de ce matériau soient étudiées. A cette époque, les chercheurs pensaient déjà que des chaînes macromoléculaires à doubles liaisons conjuguées devaient conduire à des conductivités électroniques élevées ^[4]. Pourtant, les matériaux déjà synthétisés à cette époque ne donnaient que des conductivités inférieures à $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Un grand pas est franchi en 1970 lorsque SHIRAKAWA obtient une conductivité de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour des films cristallins de polyacétylène ^[5]. L'étape marquante de l'apparition de ce que nous appelons aujourd'hui les polymères conducteurs intrinsèques est sans doute l'étude de Shirakawa, MacDiarmid et Heeger sur le polyacétylène $(\text{CH})_x$ en 1977. Epoque à laquelle on devait découvrir qu'en ajoutant un agent oxydant (tel un sel halogéné ou un acide dit de Lewis, ou encore un agent réducteur) dans le polyacétylène, on pourrait obtenir une conductivité de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} . En effet, lors de leurs travaux ^[6], ils ont mis en évidence une augmentation de conductivité d'un facteur 10^7 lors de l'exposition à des vapeurs d'iode ou de brome. Des conductivités voisines de 10^3 S.cm^{-1} sont alors obtenues. Depuis cette époque, des progrès incessants ont permis d'atteindre aujourd'hui la valeur de 10^5 S.cm^{-1} pour un film en polyacétylène orienté ^[7] dépassant celle du cuivre -compte tenu de la différence de densité- conducteur métallique le plus courant qui donne des valeurs de l'ordre de $6 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C . Ces progrès apportent un puissant encouragement aux chercheurs dans ce domaine, mais il demeure que certaines caractéristiques devront encore être fortement améliorées.

Parallèlement, d'autres polymères conducteurs comme les polyaromatiques sont apparus et ont fait l'objet d'études particulièrement fouillées. Ainsi, Diaz réalise en 1979 des films conducteurs de polypyrrole par voie électrochimique ^[8]. La même démarche est ensuite emprunté par Garnier et Tourillon pour produire des polythiophènes par simple oxydation électrochimique du monomère thiophène ^[9]. Depuis, le domaine des polymères conducteurs est en

pleine effervescence... Lors des années 90, les efforts furent surtout centrés sur l'amélioration des modes de synthèse et de mise en œuvre des polymères.

On peut distinguer schématiquement les polymères conducteurs constitués d'une chaîne linéaire d'atomes (polyacétylène, polynitrure de soufre, ...), les polymères cycliques (polypyrrole, polythiophène, polyparaphénylène, ...) et les polymères cycliques pontés par un hétéro-atome (polyaniline, polyparasulfure de phényle ...). Comme on l'a déjà signalé à propos du polyacétylène, ces polymères sont isolants à l'état neutre. Ils ne deviennent conducteurs qu'en les dopant par oxydo-réduction avec des accepteurs (oxydant) ou donneurs (réducteur) d'électrons.

La structure des polymères les plus connus apparaît dans la figure suivante : le polyparaphénylène (PPP), le polyacétylène (PA), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPY), le polythiophène (PT) et le poly(para-phénylène vinylène) (PPV). On rajoute à la famille des polymères intrinsèquement conducteurs celles des oligomères dont la chaîne est constituée d'un nombre fini et constant d'unités monomères. Cette liste est cependant loin d'être exhaustive (figure I.1 et I.2).

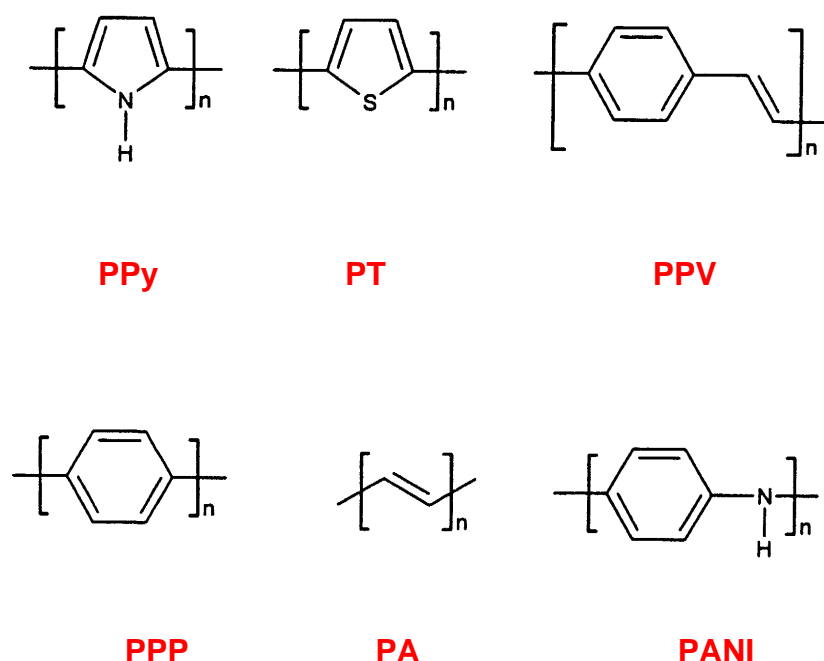


Figure I.1 : Formules chimiques de différents PCE

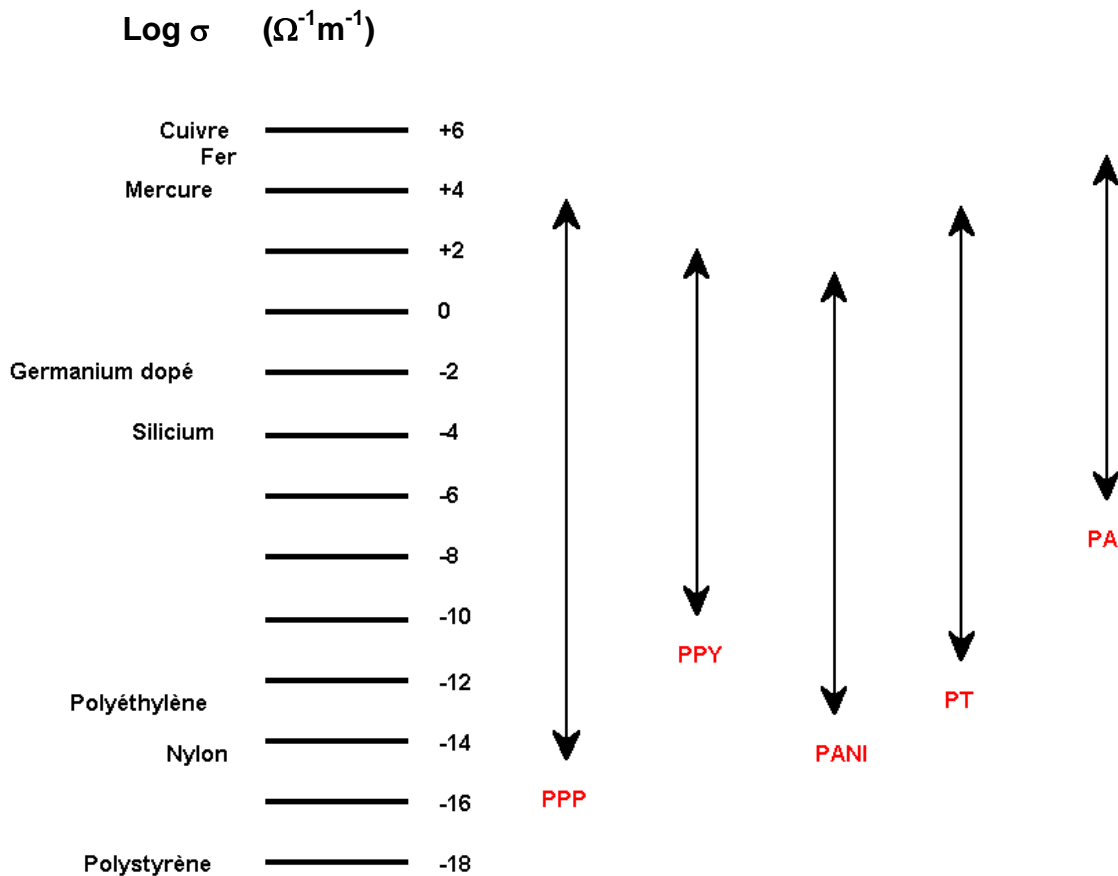


Figure I.2 : Tableau comparatif des domaines de conductivité de certains polymères conducteurs électroniques

I.2.2 – La conductivité dans les polymères

❖ La théorie des bandes

La conductivité électrique dépend de plusieurs paramètres fondamentaux : la densité en porteurs de charges mobiles n , la charge du porteur q et sa mobilité μ . La relation suivante relie ces paramètres à la conductivité σ :

$$\sigma = n q \mu \quad (1)$$

La théorie des bandes est généralement utilisée pour expliquer les phénomènes de conduction dans les solides. Dans le cadre de cette théorie, un solide est considéré comme un système à N atomes rassemblés de manière très compacte. Chaque niveau énergétique se subdivise alors en N niveaux. La densité atomique étant très élevée et donc les niveaux très rapprochés, il est possible de ne

plus considérer les niveaux d'énergie de façon discrète mais plutôt sous la forme d'une bande énergétique continue.

On suggère que les orbitales atomiques d'atomes voisins se recouvrent à l'échelle de l'espace tridimensionnel pour constituer des orbitales moléculaires. De nombreuses orbitales sont constituées sous l'effet de ce processus, et produisent ce qui constitue essentiellement une bande énergétique continue dans le cas des métaux, ou des bandes séparées dans le cas des semi-conducteurs et des isolants. Selon le principe d'Aufbau, (de l'allemand: construction), les électrons sont ajoutés à un atome, chacun à son tour, en commençant par l'orbitale la moins énergétique autour du noyau, jusqu'à ce que tous les électrons soient placés dans des orbitales convenables et ceci en accord avec la règle de Hund, et le principe d'exclusion de Pauli. La règle de Hund, les électrons d'un même sous-niveau tendent à avoir le même spin. Les électrons remplissent donc les orbitales libres tant qu'il en existe, et, lorsqu'ils sont contraints d'occuper une même orbitale, leurs spins sont opposés. Ce remplissage progressif des orbitales, en respectant la règle de Hund, est appelé le principe d'Aufbau. Le principe d'exclusion de Pauli, Une orbitale peut contenir au maximum 2 électrons. Pour occuper la même orbitale, les 2 électrons doivent avoir des spins opposés.

La nature périodique des solides cristallins induit la présence d'un écart énergétique (*gap*) entre les différentes bandes. La bande occupée de plus haute énergie est appelée bande de valence. La bande inoccupée de plus basse énergie est la bande de conduction. Pour que se produise une conduction électronique, un électron doit acquérir suffisamment d'énergie pour pouvoir passer de la bande de valence à la bande de conduction, seuls les porteurs de charges situés à proximité du haut de la bande de valence (près du *niveau de Fermi*) contribuent ou participent à cette conduction en étant amenés dans la bande de conduction vide grâce à l'agitation thermique. Une fois arrivés dans la bande de conduction, ces porteurs de charges peuvent alors bouger sous l'action d'un champ électrique. Les conducteurs métalliques se caractérisent par une bande de valence partiellement remplie ou par un recouvrement entre les bandes de valence et de conduction. Les isolants et les semi-conducteurs présentent un *gap* significatif entre le haut de la bande de valence (*BV*) et le bas de la bande de conduction (*BC*). Le comportement électrique dépendra de l'amplitude de ce *gap*. Si le *gap* est relativement étroit, l'excitation

thermique des électrons sera suffisante pour assurer leur promotion au niveau de la bande de conduction et le matériau affichera un comportement semi-conducteur. Par contre, si le gap est trop large, l'excitation thermique à température ambiante sera insuffisante pour exciter les électrons et le matériau se comportera comme un isolant. C'est pourquoi la facilité d'amener des porteurs de charges mobiles dans la bande de conduction grâce à l'agitation thermique dépend de *l'amplitude du gap* (E_g). Cette conductivité électronique dépend fortement de la température et diminue lorsque la température décroît. Les différentes possibilités sont présentées sur la figure I.3 :

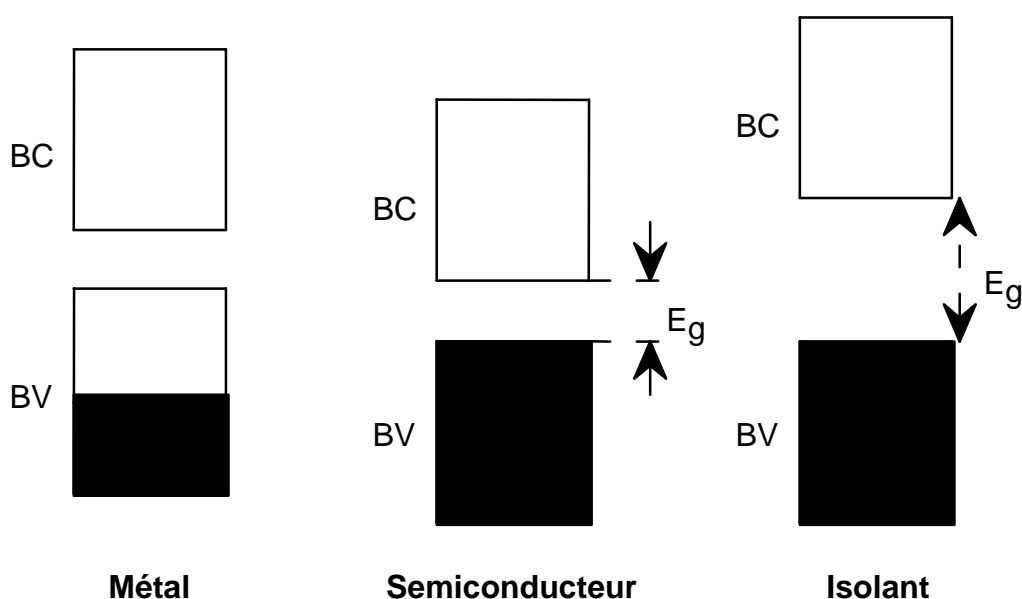


Figure I.3 : Représentation de la structure des bandes.

La conductivité électrique dans les polymères ne s'explique pas facilement à l'aide de la simple théorie des bandes. Les polymères qui affichent une conductivité intrinsèque, comme les polyacétylènes, polypyrroles, polythiophènes et polyanilines, possèdent tous des chaînes moléculaires conjuguées. Cela veut dire que la conjugaison des orbitales p_z crée des orbitales moléculaires délocalisées qui recouvrent la longueur totale de la chaîne polymère. Ces matériaux peuvent être décrits de manière tout à fait satisfaisante en utilisant un modèle d'approximation à un électron, à l'aide d'une bande de valence totalement occupée et d'une bande de conduction vide, comprenant les systèmes conjugués de liaison π et d'anti-liaison π^*

(conducteurs). On notera que s'il est nécessaire que les électrons se déplacent librement pour assurer une conductivité électrique, la liberté unidimensionnelle (simple délocalisation le long de la chaîne) ne suffit pas pour permettre la conductivité électrique.

❖ La distorsion de Peierls

La raison pour laquelle ces polymères neutres sont isolants est liée à la distorsion de Peierls. Le plus simple pour décrire ce phénomène est de considérer le trans-polyacétylène (trans- $(CH)_x$), tout en sachant que les résultats pourront s'appliquer à n'importe quelle autre chaîne de polymère. Le trans-polyacétylène est constitué d'un enchaînement d'unités C-H comme représenté sur la figure I.4. Les atomes de carbone le long de la chaîne sont dans l'état d'hybridation sp^2 . Trois des quatre électrons de la couche périphérique de chaque carbone forment des liaisons σ fortes qui assurent à la chaîne son squelette.

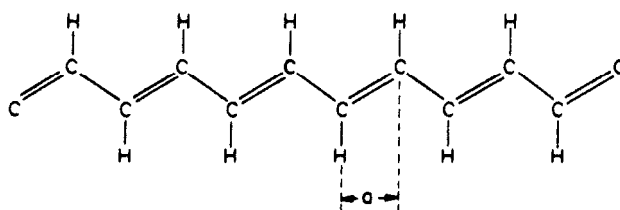


Figure I.4 : Configuration du trans- $(CH)_x$.

Le quatrième électron de valence du carbone dans l'état atomique $2p_z$ reste non apparié. Le recouvrement des orbitales atomiques $2p_z$ de chaque carbone conduit à la formation d'un nuage électronique π , totalement délocalisé le long de la chaîne du polymère. Dans le cas idéal, toutes les liaisons carbone-carbone ont la même longueur ^[10-12]. La structure de bande du nuage π est représentée sur la figure I.5. Elle contient un électron par carbone, elle est donc demi-remplie et on s'attend à ce que le trans-polyacétylène soit un métal à bande demi-remplie ^[12-15]. En réalité, comme Peierls l'a montré dès 1940, cette situation n'est pas énergétiquement stable dans un métal unidimensionnel: tout système métallique unidimensionnel est instable vis à vis d'une distorsion du réseau de période $2k_F$ où k_F est le vecteur d'onde au

niveau de Fermi: Cette distorsion vient ouvrir un gap au niveau de Fermi comme représenté sur la figure I.5.



Figure I.5 : Structure de la bande π du $\text{trans}-(\text{CH})_x$, chaîne uniforme.

Dans le cas du trans-polyacétylène, la distorsion de Peierls ^[13, 14] conduit à une dimérisation de la chaîne. Elle est générée par les interactions électron-reseau qui sont fortes dans les polymères. Bien que le système perde de l'énergie élastique par dimérisation, il gagne de l'énergie électronique par ouverture du gap, le gain total étant positif. La dimérisation conduit à une succession de liaisons carbone-carbone alternativement plus courtes en doubles liaisons (longueur b) et plus longues en simples liaisons (longueur a) que dans la chaîne uniforme comme représentée sur la figure I.6.

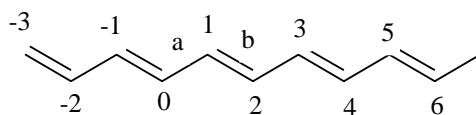


Figure I.6 : Dimérisation du polyacétylène. Les liaisons simples sont de longueur a et les doubles de longueur b

La structure de bande de la chaîne dimérisée se déduit de la chaîne uniforme. Elle est repliée dans l'intervalle $(-\pi/2a ; \pi/2a)$. La bande π inférieure est pleine, la bande π^* supérieure est vide. Elles sont séparées par le gap Δ . Le trans-

polyacétylène neutre est isolant, mais comme on le verra plus tard, on peut le rendre conducteur en le dopant.

I.2.3 – Dopage et mécanismes de conduction

❖ Différents types de porteurs de charges dans les PCE

Comme leur nature dépend largement du type de matériau et du type de polymère considéré^[16], on prendra un exemple représentatif : le polyacétylène, qui a été au centre d'un grand nombre d'études depuis sa découverte.

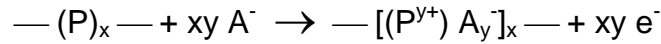
Les semi-conducteurs comme le silicium peuvent atteindre une conductivité bien contrôlée lorsqu'on leur plante de faibles quantités d'autres atomes (comme le bore). Le semi-conducteur ainsi obtenu peut alors être de type *n* ou *p* suivant la nature du dopant implanté, en particulier suivant qu'il possède un excès ou un déficit en électrons. De nouveaux niveaux d'énergie correspondant au dopant sont alors créés dans la bande interdite (ou *gap*) facilitant ainsi la conduction. La conductivité atteinte dépend bien sûr de la quantité d'espèces donneuses ou acceptrices incorporées. Des électrons en excès ou bien les lacunes électroniques sont générés dans le matériau, augmentant alors la conductivité de manière significative.

Bien que le mécanisme de dopage soit assez différent, les polymères conducteurs peuvent être *dopés* et leur niveau de conductivité dépendra du taux de dopage. Les principales différences sont ^[16] :

- La quantité de dopant est beaucoup plus importante que dans les semi-conducteurs inorganiques
- Des phénomènes de transfert de charge entre les dopants incorporés et les chaînes de polymères interviennent
- Le fait que le polymère est alors partiellement oxydé ou réduit.

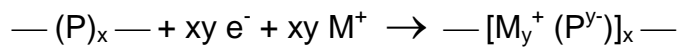
Par réaction des réactifs donneurs (réducteurs) ou accepteurs (oxydants) d'électrons, les polymères conjugués isolants à l'état neutre peuvent acquérir un comportement quasi-métallique. C'est le processus de dopage par oxydo-réduction des polymères conducteurs.

L'oxydation partielle de la chaîne de polymère est appelée *le dopage de type p*. Des électrons sont extraits du matériau et le dopant est alors un anion :



où P représente le motif de répétition de la chaîne polymère.

Lorsque le matériau est réduit, il s'agit alors d'un *dopage de type n* qui peut se schématiser de la façon suivante :



L'oxydation ou la réduction partielle peut être effectuée par voie chimique ou électrochimique. Un meilleur contrôle du taux de dopage est souvent obtenu par cette dernière méthode.

C'est la découverte de ce phénomène pour le trans-polyacétylène dopé à l'iode qui a valu le prix Nobel 2000 de chimie à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa. Sous l'action du dopage, les conductivités électriques de ces polymères peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur selon la concentration de dopants. En réalité, le dopage des polymères conducteurs n'a rien à voir avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Il s'agit essentiellement d'un transfert de charge. Il résulte en l'apparition de défauts sur la chaîne polymère. On distingue deux types de défauts dans les polymères conducteurs :

- Les défauts de type soliton pour les polymères dont l'état fondamental est dégénéré.
- Les défauts de type polaron quand l'état fondamental n'est pas dégénéré.

La création de porteurs de charge, sous la forme d'électrons ou de vides, est obtenue respectivement par un dopage du type *n* ou type *p*. C'est un procédé qui entraîne approximativement une charge excédentaire pour 2 à 5 unités monomères.

Le dopage est obtenu en incluant des donneurs d'électrons (tels les métaux alcalins) ou des accepteurs d'électrons (tels les halogènes), conduisant à une réduction ou une oxydation de polymère et la production de radicaux, de cations et de dications (dans la terminologie chimique), ou la production de solitons, de polarons et de bipolarons (dans la terminologie des physiciens).

Dans le *trans*-polyacétylène, il existe une alternance périodique des longueurs de liaisons carbone/carbone tout au long de la chaîne de polymère qui conduit à une structure de faible énergie. Cet effet peut être simplement schématisé par l'alternance de simples et de doubles liaisons, ce qui sous entend une délocalisation des électrons des orbitales p_z . Ces réflexions permettent de dessiner des structures différentes pour le polyacétylène (figure I.7) :

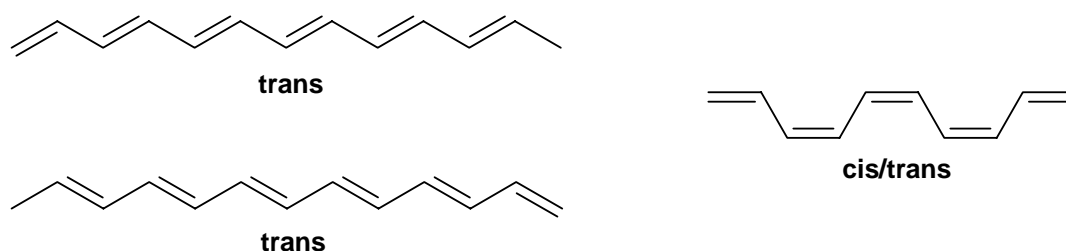


Figure I.7 : les différentes structures du polyacétylène

Deux formes mésomères résonantes du polyacétylène sont ***trans*** et énergétiquement équivalentes. Elles correspondent donc à un état fondamental dit "dégénéré". En revanche, les deux structures ***cis*** ne sont pas équivalentes énergétiquement car la structure ***trans/cis*** est de plus haute énergie que la ***cis/trans***. Seule cette dernière est stable thermodynamiquement. En conséquence, le ***cis***-polyacétylène a un état fondamental "non-dégénéré". La dégénérescence du ***trans***-polyacétylène induit l'existence de défauts structuraux qui marquent le passage d'une forme mésomère à l'autre et donc un changement dans l'alternance des liaisons. Ce type de défaut fit apparaître un électron célibataire (situé dans une orbitale antiliante) à la frontière des deux phases ***trans***, à l'endroit où les alternances de liaisons s'inversent. La charge globale reste cependant égale à zéro. Un niveau d'énergie apparaît dans la bande interdite. Ces défauts neutres sont appelés "solitons" et sont délocalisés sur plus de 15 atomes de carbone ^[17-19]. Ils confèrent

au polymère les propriétés électriques d'un semi-conducteur avec une conductivité intrinsèque de 10^{-7} à 10^{-8} S.cm⁻¹. Un soliton a un spin associé de valeur 1/2. Et est paramagnétique.

Le niveau d'énergie des solitons peut recevoir zéro, un ou deux électrons. Dans le cas du soliton neutre, il n'en comporte qu'un seul. En revanche, lors du dopage (par voie chimique ou électrochimique), il est possible de voir apparaître des solitons chargés positivement ou négativement. Cela conduit à la remarque suivante : les solitons chargés n'ont pas de spin alors que les solitons neutres ont un spin mais pas de charge. Il existe donc trois classes de solitons comme le montre la figure I.8 :

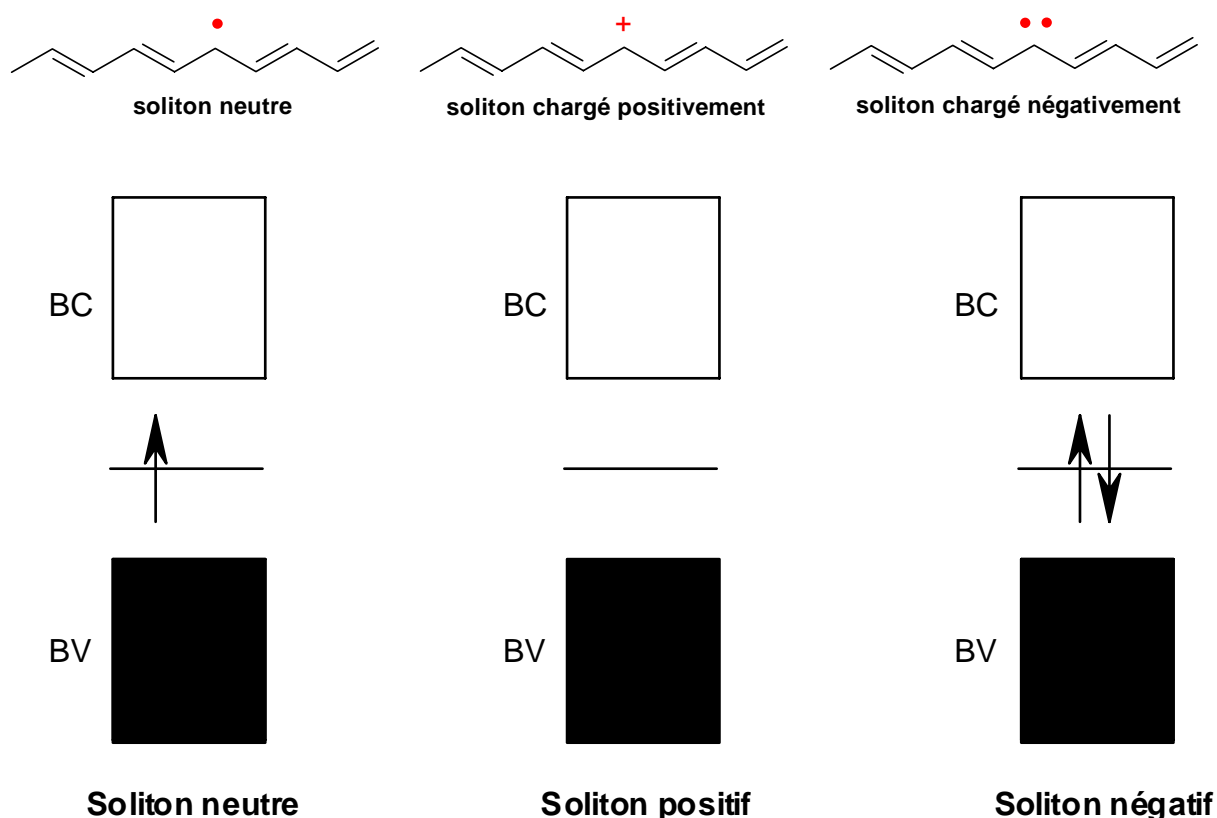


Figure I.8 : Représentation schématique des différents types de solitons et leurs structures de bandes

Deux solitons neutres situés sur la même chaîne tendent à se recombiner annulant ainsi les deux défauts correspondants ^[20]. Un soliton neutre et un soliton chargé peuvent se recombiner et former un cation radical appelé "polaron". Ce

phénomène est d'autant plus favorisé que le polaron a une énergie de configuration plus basse. Lorsque le taux de dopage augmente, les polarons se recombinent entre eux sur la même chaîne donnant ainsi deux solitons chargés se repoussant. Ce défaut appelé "bipolaron" est diamagnétique.

La conductivité électrique peut être expliquée par les phénomènes de transports de solitons. Lorsque le nombre des porteurs de charges est faible, la conductivité est limitée par le transport interchaînes des porteurs de charges. Les solitons, en particulier, ne peuvent pas passer d'une chaîne à l'autre. En revanche, les bipolarons peuvent sauter d'une chaîne à l'autre ^[21]. Le modèle des bipolarons est actuellement considéré comme le plus probable et peut être utilisé pour expliquer la conductivité électrique dans des polymères dont l'état fondamental n'est pas forcément dégénéré ^[22]. En effet, le trans-polyacétylène est le seul polymère dont l'état fondamental soit dégénéré. En conséquence, pour les autres polymères, il n'est plus possible de parler de transport de soliton pour expliquer la conductivité car les solitons célibataires sont énergétiquement défavorisés. L'appariement est par contre nettement favorisé.

La figure ci-dessous illustre les phénomènes de dopage dans les polymères conducteurs dont l'état fondamental n'est pas dégénéré. A l'état fondamental le polymère possède une bande de conduction vide et une bande de valence pleine séparées par *une bande interdite (gap)*. Le dopage p arrache un électron ce qui induit la formation d'un polaron dont le niveau d'énergie est situé dans le gap. Une oxydation plus importante arrache un deuxième électron pour former un bipolaron. L'oxydation encore plus poussée fait apparaître des bandes d'énergies associées aux bipolarons ^[23]. La conductivité électronique observée est généralement expliquée par les saut de bipolarons "hopping".

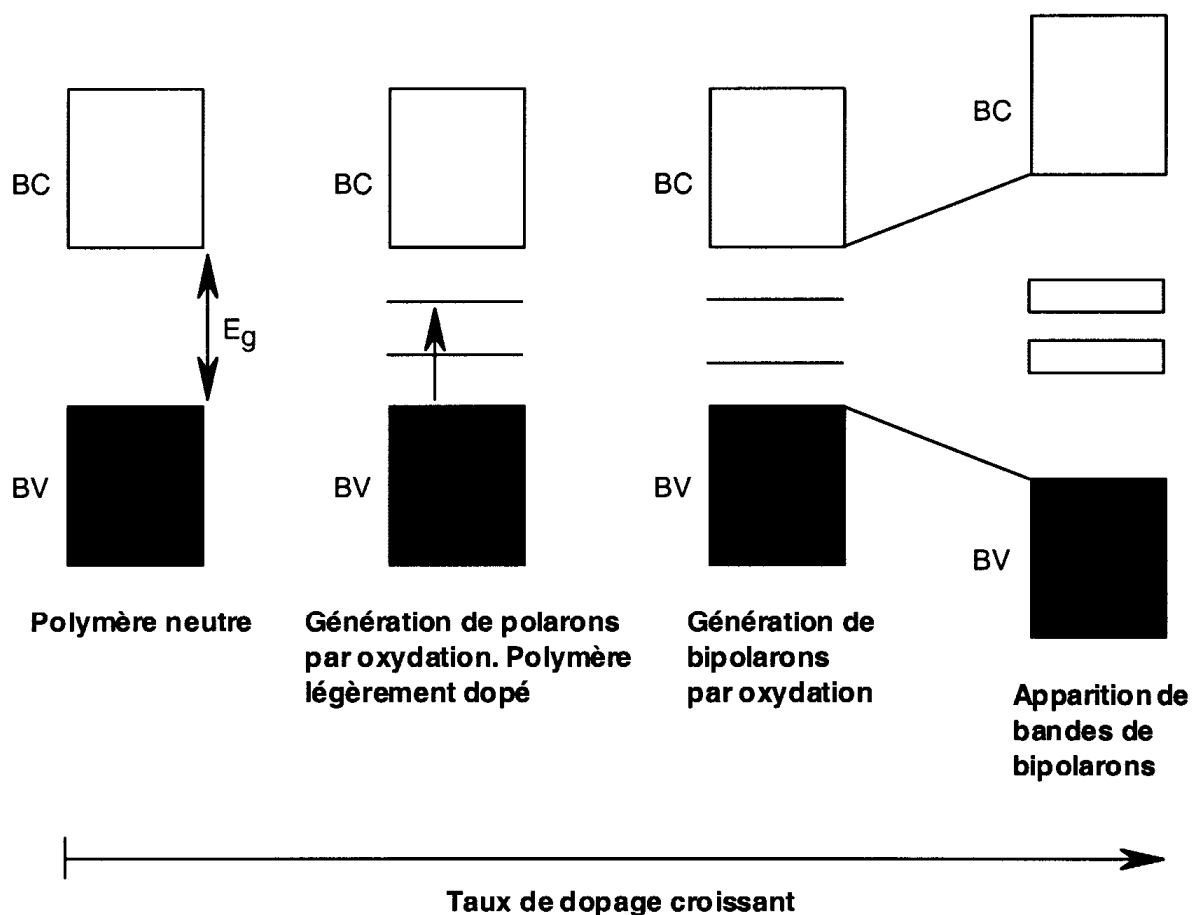


Figure I.9 : Structures et diagrammes énergétiques du poly(*p*-phénylène) lors du dopage

Les porteurs de charges (solitons, polarons ou bipolarons) sont des défauts localisés sur plusieurs motifs de la chaîne macromoléculaire. Au niveau macroscopique, on assiste à une superposition des mécanismes de transport de charge ^[30]. Le transport de charge peut s'effectuer sur une même chaîne, entre plusieurs chaînes et même lorsque le polymère est sous forme de fibres, d'une fibre à l'autre. La conductivité intrinsèque peut alors être définie comme celle correspondant à un processus de transport intra-chaîne ^[31] et est gouvernée par la physique des liaisons conjuguées et celle des métaux unidimensionnels ^[32]. Cette conductivité intrinsèque est d'autant plus élevée que les chaînes de polymère sont bien orientées et contiennent un minimum de défauts. La conductivité non-intrinsèque qui correspond aux transports de charges interchaînes (et éventuellement interfibres) est expliquée, comme la conductivité électronique globale du matériau, par un mécanisme de sauts aléatoires (*hopping*) des porteurs de charges entre des segments de chaînes adjacents ^[33]. Ce phénomène de saut est

d'ailleurs dépendant de la température. A partir d'une certaine température, les sauts s'effectuent principalement sur les plus proches voisins alors qu'à froid, les sauts atteignent aussi des sites plus éloignés afin de minimiser l'énergie requise par saut.

Heeger a étudié d'un point de vue théorique l'optimisation de la conductivité dans les polymères conducteurs ^[24]. Il a remarqué que le principal problème était celui de la localisation engendrée par des défauts dans les systèmes électroniques unidimensionnels. En effet, si l'on considère un réseau de chaînes de polymère, chacune avec quelques défauts de type sp^3 , la distance entre deux défauts est supposée inférieure à la longueur de la chaîne de polymère. Un porteur de charge se déplacera jusqu'à ce qu'il rencontre un défaut. Il "rebondira" alors sur ce défaut, et repartira donc dans la direction inverse jusqu'à ce que le même phénomène se produise. En conséquence, la fonction d'onde électronique est localisée et la longueur de conjugaison est inférieure à la longueur de la chaîne de polymère. En raison de cette localisation électronique, le transport des porteurs de charge se fait par des sauts "hopping" assistés par des phonons.

I.3 – APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES PCE

I.3.1 – Introduction

Parmi les principaux domaines d'application pour les polymères intrinsèquement conducteurs, on trouve ceux de la décharge électrostatique (DE) et du revêtement protecteur anti-électromagnétique (anti-IEM). La charge électrostatique qui apparaît dans les matériaux non-conducteurs est un phénomène bien connu, qui résulte très souvent d'un frottement. Il est facile de produire des charges de plusieurs milliers de volts simplement en travaillant devant une table ou en déballant des produits emballés dans des matières plastiques. Dans le domaine de fabrication électronique le déchargement de ces tensions présente un danger de très haut niveau, car certains composants, comme les circuits intégrés, sont extrêmement sensibles et risquent d'être endommagés ou même détruits. C'est pour cette raison que des zones de protection (DE) sont installées le long de chaînes d'assemblages électroniques, zones dans lesquelles les charges statiques sont

ramenées à la masse sans effet délétère. Une forte demande existe donc pour les matières plastiques antistatiques ou dissipatrices de charges statiques, dans des produits tels les caisses de manutention, les films et les sacs conducteurs pour l'emballage, les dessus de tables de travail, les sols et les bracelets. Typiquement, on cherche ici une résistivité en surface de l'ordre de 10^7 à 10^{11} ohm. A l'heure actuelle, une grande partie de ces applications sont satisfaites par des matières plastiques chargées en noir de carbone, ou par des matières plastiques contenant des agents antistatiques.

Les alliages conducteurs, contenant un polymère intrinsèquement conducteur, offrent des avantages au niveau de leurs propriétés physiques en comparaison avec les matériaux plastiques chargés en noir de carbone. Les films minces de polymères intrinsèquement conducteurs offrent des avantages considérables dans le domaine de l'emballage. Parmi ces avantages, on mentionnera la transparence et la régularité de la conductivité, laquelle ne dépend pas de l'humidité environnante.

Les polymères intrinsèquement conducteurs devraient trouver un créneau dans les applications sous la forme des mélanges (c'est-à-dire par l'utilisation d'un polymère intrinsèque dans le rôle de la phase conductrice au sein d'un matériau composite), dans les moulages en sandwich (où le polymère intrinsèquement conducteur est protégé par une résine classique sur la face externe du matériau composite) ou dans le rôle d'un revêtement. A l'état actuel de développement des polymères intrinsèquement conducteurs, certains freins à leur utilisation, dans ce marché, sont dus aux difficultés qu'il y a à les transformer, à leur stabilité à long terme et à leur coût élevé.

Les polymères intrinsèquement conducteurs sont déjà exploités commercialement dans le rôle d'anodes, dans des petites piles secondaires. Ces cellules sont du type bouton. La question de savoir si les intensités élevées de courant qui sont nécessaires au niveau des piles principales peuvent être obtenues en utilisant les polymères conducteurs reste ouverte. On pourrait cependant noter que dans le climat actuel de crainte concernant la protection de l'environnement, les polymères intrinsèquement conducteurs sont peut être la formule la plus acceptable

sur le plan écologique, plus acceptable en tout cas que les piles qui font appel à des métaux lourds et toxiques.

L'utilisation des polymères intrinsèquement conducteurs sous la forme de revêtements pour les fibres textiles fait l'objet d'une évaluation importante. Les fibres et les tissus de ce genre pourraient être utilisés pour fabriquer des vêtements spéciaux et des housses. Ces revêtements font également l'objet d'une évaluation de leur capacité de modifier la signature radar des avions militaires.

On considère que les capteurs sélectifs constituent un important domaine d'application pour les polymères intrinsèquement conducteurs. Les capteurs de ce genre trouveraient une utilisation immédiate dans la chimie analytique, pour la détection et la détermination d'agents tels les gaz (NO_2 , SO_2 , O_2 , NH_3), les ions métalliques, H^+ , H_2O et les solvants. Typiquement, les capteurs de ce genre se présentent sous la forme de transistors à effet de champ. D'autres capteurs sont en cours de développement dans le domaine des applications biomédicales, c'est le cas par exemple dans le domaine des détecteurs de glucose et d'urée. Dans ce contexte, on trouve aussi les membranes conçues pour l'administration lente et contrôlée d'agents bioactifs (insuline ou hormones par exemple).

Les propriétés électrochromiques des polymères intrinsèquement conducteurs sont en cours d'évaluation dans le domaine des affichages et des fenêtres intelligentes. Dans le domaine des affichages, les polymères intrinsèquement conducteurs devront affronter les systèmes qui font appel aux affichages de type cristaux liquides. À l'évidence, le résultat dépendra beaucoup de la nature des informations affichées, des besoins en énergie et des coûts unitaires.

Les polymères fonctionnalisés dans le rôle de catalyseurs moléculaires sont actuellement l'objet d'une attention considérable dans les milieux de la recherche. Ces polymères modifiés permettent de contrôler les réactions chimiques en intégrant des centres redox ou des sous-microagrégats métalliques qui ont la capacité d'induire des processus électrocatalytiques. L'espèce catalytique centrale est soit attachée de manière covalente sur la chaîne de polymère, soit intégrée dans l'ion négatif.

Dans le domaine de la micro-électronique, on envisage actuellement d'utiliser les polymères intrinsèquement conducteurs dans un large éventail de

composants actifs et passifs : diodes, condensateurs, transistors à effet de champ, panneaux pour circuits intégrés, switches, etc...

La plupart de ces applications exigent une modification de la chaîne polymère intrinsèquement conductrice de base.

Nous présentons dans le tableau I.1 les applications potentielles des polymères intrinsèquement conducteurs.

Tableau I.1 : Applications Potentielles des Polymères Intrinsèquement Conducteurs

Domaine d'application ou Effet exploité	Applications ou Produits typiques
Conductivité électrique	Protection antistatique : Bacs et boîtes, Films et sacs antistatiques pour l'emballage des éléments électroniques Sols et dessus de tables Containers pour explosif ; Tubes et tuyaux antistatiques Protection anti-IEM : Coffrets et enceintes ; Revêtements de câble Éléments chauffants : Éléments souples ; Dégivrage pour les avions Vêtements spéciaux
Electrodes	Accumulateurs rechargeables totalement en matière plastique Electrodes médicales pour ECG Capteurs analytiques chimiques (par exemple, suivi de la pollution) Capteurs biochimiques Cellules photo-électrochimiques ; Electrocatalyseurs
Membranes	Membranes de séparation des gaz Membranes à libération contrôlée pour produits pharmaceutiques
Optique	Affichages électrochromiques Fenêtres intelligentes avec transmission sélective de la lumière Optiques non linéaires – guide d'ondes
Electronique	Panneaux de circuits intégrés Transistors à effet de champ, diodes, condensateurs, diodes photoluminescentes , fils moléculaires, jonctions de Schottky Contrôles dans le domaine robotique – " muscles artificiels "
Revêtements	Protection anticorrosion

I.3.2 – Différentes applications en cours de développement

Blindage électromagnétique :

Tous les polymères conducteurs, lorsqu'ils sont dopés, peuvent être utilisés pour le blindage électromagnétique ^[25]. La forte conductivité obtenue pour des vernis polyaniline/HCSA/m-crésol permet d'envisager son utilisation pour obtenir des efficacités de blindage suffisantes pour différentes applications. La protection électromagnétique contre les perturbations rayonnées classiquement réalisée par des écrans métalliques génère, par réflexions multiples, des phénomènes d'auto-perturbations sur les systèmes à protéger. Les vernis polyaniline/HCSA/m-crésol permettent de limiter ce phénomène en conservant un niveau de protection suffisant. De plus, les excellentes propriétés filmogènes de ces vernis permettent d'associer la topologie à la conductivité ^[26]. Cette propriété est très intéressante pour la réalisation d'un blindage séquentiel ou pour la protection locale des circuits électroniques. Cependant, la stabilité du dopant est encore à étudier pour envisager un transfert industriel.

Absorption micro-onde :

Pour protéger un équipement contre les bruits (dérangement) micro-ondes, il est nécessaire de restreindre (minimiser) sa surface d'exposition à ces ondes, en modifiant ses caractéristiques géométriques et en utilisant des matériaux absorbants ^[27].

Les composés à base de PANI dopés par des vapeurs d'HCL offrent des potentiels intéressants. Leur densité est trois fois plus petite que celle des composés basés sur des remplisseurs métalliques avec des caractéristiques d'absorptions similaires dans la gamme X : de 8 à 12 GHz.

Revêtements transparents et antistatiques :

Zipperling a récemment mis au point une technique de dispersion de la polyaniline ^[28] qui a permis d'obtenir un revêtement de quelques micromètres ne révélant aucune particule visible à l'œil ou au microscope. Cette technologie ouvre le

champ à de nombreuses possibilités techniques dont les revêtements de verre et de films photographiques. Cette application rend très intéressante pour la polyaniline. En effet, il est impossible d'utiliser des composés à base de noir de carbone pour obtenir des revêtements ou des produits conducteurs transparents et antistatiques.

La protection contre la corrosion :

La corrosion des métaux est l'un des problèmes les plus sérieux dans le monde industriel, de là c'est un domaine de recherche très important. Ce qui nécessite de développer des revêtements contenant des métaux non lourds et protégeant bien les métaux contre la corrosion rapide. Ces dernières années, l'utilisation des polymères conducteurs pour la protection des métaux contre la corrosion a été étudiée ^{[39], [30]}.

Dans la famille des polymères conducteurs, il y a un nombre important de reports sur les effets ou conséquences de la protection de la polyaniline électroactive ^{[31], [32], [33]}.

Le terme « Polyaniline » décrit d'une classe de polymères conducteurs qui peuvent être oxydés ou réduits réversiblement sur une large gamme des potentiels. A la différence des autres polymères conducteurs comme le polypyrrole ^[34].

Cette capacité permet à la polyaniline d'agir comme un polymère polyvalent dans les études concernant l'anti-corrosion. A. Mirmohesni a trouvé que le potentiel de corrosion des échantillons couverts de la polyaniline est décalé vers les potentiels noble en indiquant une meilleure performance du revêtement par la polyaniline ^[35]. En effet, la polyaniline se comporte comme un métal noble grâce à son potentiel rédox proche de l'argent.

Le mécanisme de protection contre la corrosion sur les métaux est du à un transfert de charge du métal à la polyaniline. Ce polymère transforme la surface du métal qui est à protéger grâce à une couche d'oxyde. La polyaniline passive les métaux. Elle stabilise le potentiel du métal dans la région de passivation maintenant une couche d'oxyde protectrice sur le métal ^[36-39].

Domaine haute tension :

Des possibilités des transferts industriels sont établies sur des applications spécifiques : les liaisons haute tension (HT), absorption micro-onde, filtrage distribué, blindage électromagnétique. La polyaniline semble jouer un rôle pour les liaisons haute tension. En effet, la perspective de l'enfouissement des câbles d'énergie demande une amélioration de fiabilité des liaisons haute tension. Plus spécifiquement, il est nécessaire d'agir sur la couche jouant le rôle de répartiteur de potentiel au niveau de l'âme conductrice. D'où l'idée de trouver un matériau à propriétés adaptatives permettant de remplir la fonction de répartiteur de potentiel seulement lorsque cela est nécessaire. Ce matériau peut être la polyaniline, qui sous sa forme dédopée est isolante sous un champ électrique faible et conductrice sous un champ électrique fort ^[40]. Ainsi, le comportement sous choc de tension met en évidence que la probabilité de claquage est plus faible lorsqu'on remplace l'écran semi-conducteur à base de noir de carbone actuellement utilisé, par un composé à base de PANI sous sa forme dédopée.

Filtrage distribué :

Le concept de filtrage distribué (le traitement des perturbations conduites consiste à introduire des pertes diélectriques dans le câble dont le but est de supprimer les éléments filtrants localisés) a été développé à partir des composés à base de polyaniline dédopée ^[41]. Ces composés permettent d'obtenir des caractéristiques de filtrage supérieures à celles obtenues avec un composé à base de noir de carbone.

Tableaux de circuits imprimés :

Cette application est basée sur la technologie de dispersion de la polyaniline dans l'eau. L'utilisation de la polyaniline permet ici d'obtenir un meilleur vieillissement.

Applications électrochimiques :

Les propriétés électrochimiques des polyanilines sont à l'étude dans de grands laboratoires ^{[42], [43]} et les applications potentielles basées sur les différentes couleurs de la polyaniline avec ses différents états d'oxydation sont étudiées depuis plusieurs années : Etudes des fenêtres électrochromiques, des capteurs, des indicateurs...

Il est également à souligner que des laboratoires travaillent sur l'élaboration de composites à base de polyaniline ^[44] ou sur des polyanilines sulfonées ^{[45], [46], [47]} apportant de nouvelles propriétés telle la solubilité (donnant un matériau prometteur pour les batteries rechargeables au lithium).

Comme nous venons de le voir, les applications industrielles sont nombreuses et justifient très largement les efforts de recherche qui ont été déployés ces dernières années pour l'étude de la polyaniline. En particulier, les mécanismes de conduction dans ces systèmes restent encore mal expliqués alors que leur compréhension conditionne l'optimisation industrielle du polymère.

Capteurs et biocapteurs à base de polymères et d'oligomères électroactifs

La volonté d'obtenir des capteurs fonctionnant à température ambiante et ayant une grande sensibilité pour de faibles concentrations d'espèces chimiques a été le moteur des premières recherches sur les capteurs à base de polymères conducteurs électroniques. Depuis, de nombreux progrès technologiques ont permis d'arriver à la commercialisation récente par les sociétés Neotronics Scientific Ltd et AromaScan Plc de deux modèles de "nez" et "langues" électroniques utilisant des polymères conducteurs.

L'utilisation des polymères conducteurs électroniques (PCE) pour la détection avait suscité dès les années 80 un très fort enthousiasme. Les difficultés rencontrées liées en particulier au manque de réversibilité, aux problèmes de stabilité atmosphérique des polymères conducteurs ont contribué à l'effritement progressif de l'intérêt général. Depuis quelques années, ce domaine connaît un nouvel essor qui apporte de nouvelles solutions à des problèmes de détection

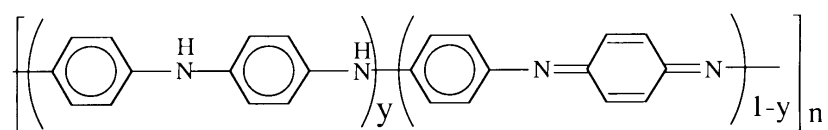
difficiles. Ainsi, des capteurs d'hydrazine à l'échelle du ppb ont été récemment fabriqués. La détection de vapeurs d'alcools ou de solvant ainsi que l'identification d'arômes particuliers ont été réalisés par différentes méthodes dont la plus évoluée est l'utilisation de « nez électroniques ». Leur prix les rapproche néanmoins plus des appareils d'analyse haut de gamme que des détecteurs même perfectionnés.

I.4 – LA FAMILLE DES POLYANILINES

I.4.1 – Introduction

Bien que ce travail de recherche n'est pas directement porté sur les polyanilines en tant que polymères, il nous a semblé important néanmoins de les présenter. En effet, les oligoanilines restent avant tout des composés modèles de polyanilines (PANI) et la connaissance du polymère permet de mieux appréhender l'étude des molécules courtes que ce soit pour la compréhension des espèces chargées et des modèles de conductivité électrique. De plus, les polymères ont été largement plus étudiés que les oligoanilines, et leur connaissance est de fait bien plus complètes.

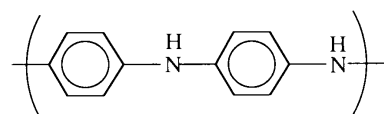
I.4.2 – Les polyanilines bases



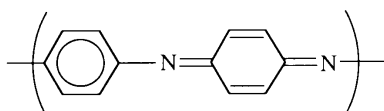
Les polyanilines constituent une véritable classe de composés du fait des différents degrés d'oxydation sous lesquels elles peuvent exister. Il est possible dans un premier temps de décrire approximativement les polyanilines comme une succession de noyaux benzéniques séparés par des atomes d'azote, la formule globale étant :

où nous distinguons :

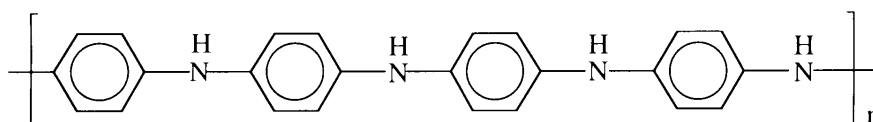
- les unités réduites comportant les sites amines -NH- :



- les unités oxydées comportant les sites imines =N- :

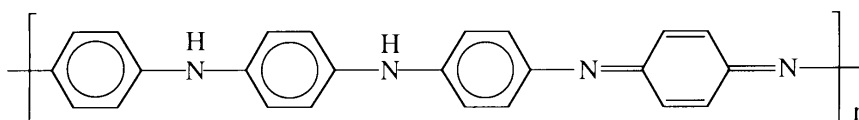


Le paramètre (1-y), mis en évidence par Green et Woodhead dans les premiers travaux sur le noir d'aniline en 1910-1912 ^[48, 49], représente une moyenne du degré d'oxydation pouvant, en principe, varier continûment de 0 à 1. Mais récemment, le Pr MacDiarmid et coll. ont montré que seuls trois états d'oxydation étaient permis ^[50, 51] :

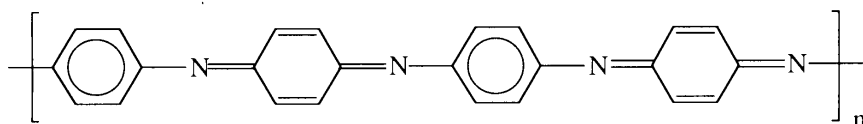


- * (1-y)=0 : la polyaniline est totalement réduite et est appelée

leucoéméraldine :



- * (1-y)=0.5 : le composé est appelé **éméraldine** :



* (1-y)=1 : le composé est appelé **pernigraniline** :

Ces trois composés sont isolants et désignés sous le nom de **bases**.

1.4.3 – Les polyanilines sels

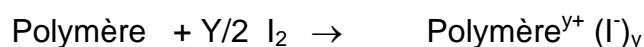
La polyaniline possède la particularité de présenter deux types de transition isolant-conducteur. En plus des dopages classiques des polymères par oxydation, la polyaniline peut également devenir conductrice par protonation.

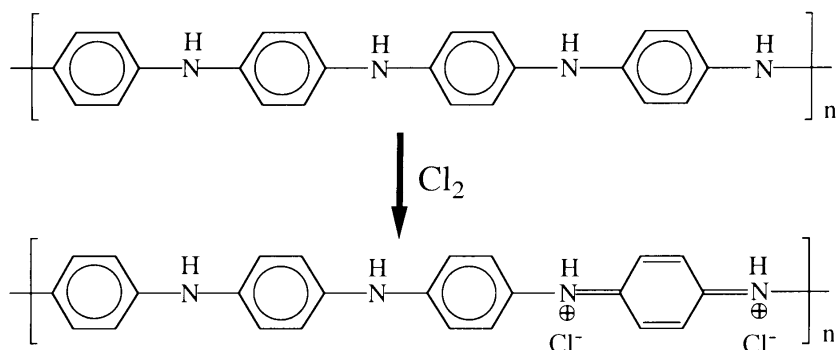
En effet, la leucoéméraldine base et l'éméraldine base présentent la particularité de se protoner en milieu acide c'est-à-dire de voir un proton se greffer sur les sites imines ou amines. On définit alors un degré de protonation correspondant au pourcentage de sites protonés et qui dépend de l'état d'oxydation du polymère et du pH de l'acide utilisé. Les polyanilines ainsi protonées sont appelées « **sels** ».

Cette faculté de protonation joue un rôle essentiel dans les propriétés de conduction électrique : la forme conductrice correspond à un taux de protonation de 50 % de l'éméraldine base.

❖ Dopage par oxydation

Il s'agit d'introduire dans le matériau des espèces chimiques donneuses ou acceptrices d'électrons telle que l'iode par exemple :

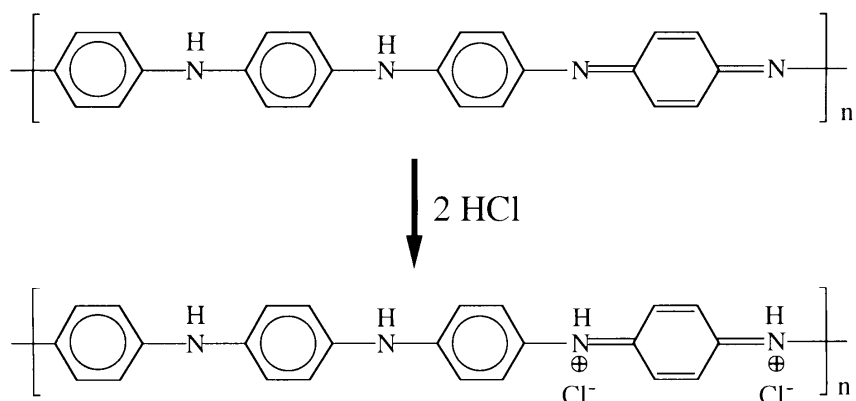
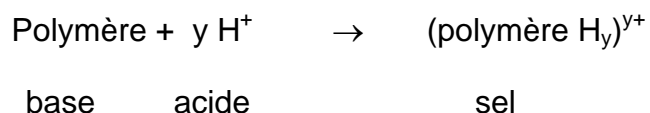




Nous pouvons ainsi à partir de la forme isolante réduite leucoéméraldine base, parvenir à l'éméraldine sel.

❖ Dopage par protonation

Ce processus de dopage, particulier à la polyaniline, possède la propriété de laisser inchangé le nombre d'électrons associés à la chaîne polymère. Pratiquement, l'éméraldine est protonée en présence d'un acide aqueux (HCl, HBF₄) à des pH < 5. Cette réaction est facilement réversible par traitement avec une base aqueuse. La réaction de protonation est la suivante :



En milieu acide, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines. Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines ^[52].

❖ Caractérisation optique de la protonation de l'éméraldine

L'éméraldine base est une forme très intéressante de la polyaniline. Comme nous venons de le voir, c'est l'éméraldine qui, après dopage par protonation, présente des propriétés de conductivité électrique lui conférant d'importantes potentialités. Nous présentons sur la figure 2 les spectres obtenus par absorption optique de l'éméraldine base et de l'éméraldine sel.

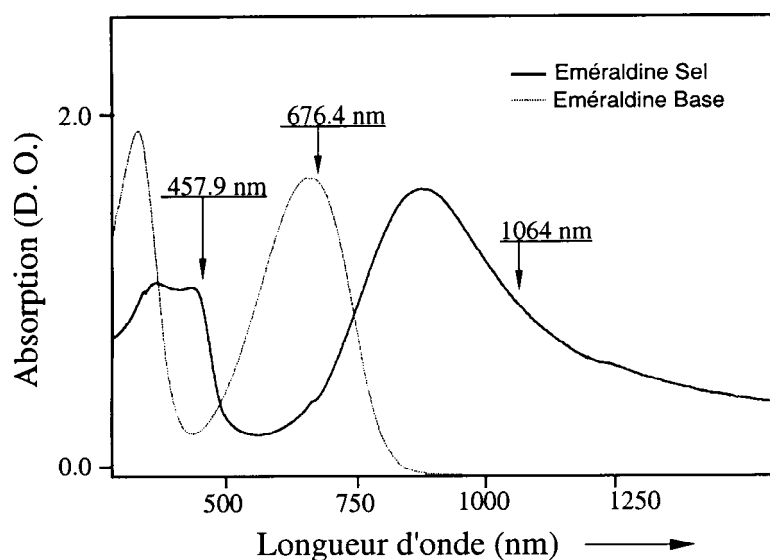


Figure 1.10 : spectres d'absorption de films d'éméraldine base et d'éméraldine sel

Le spectre de l'éméraldine base présente comme attendu, deux bandes larges à 328 et 633 nm. La bande autour de 328 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique des cycles Phényles et la bande autour de 633 nm est caractéristique des cycles quinoïdes.

Dans le cas de l'éméraldine sel, nous trouvons bien le spectre de la forme conductrice de la polyaniline, c'est-à-dire de l'éméraldine protonée. Il présente ainsi trois pics d'absorption à 360, 440 et 780 nm déterminant une conformation des

chaînes en pelote ainsi que l'existence de polarons localisés. L'interprétation précise de ces trois bandes reste encore controversée.

I.4.1 – Principales propriétés des polyanilines

❖ Propriétés électro-optiques

Une caractéristique importante des polyanilines s'avère être ses modifications de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromie) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation ^[53]. La figure 3 montre un cycle voltammétrique de polyaniline entre - 200 mV et 1000 mV vs ECS à pH = 0, sur lequel sont reportées les différentes couleurs du film pour chaque région de potentiel.

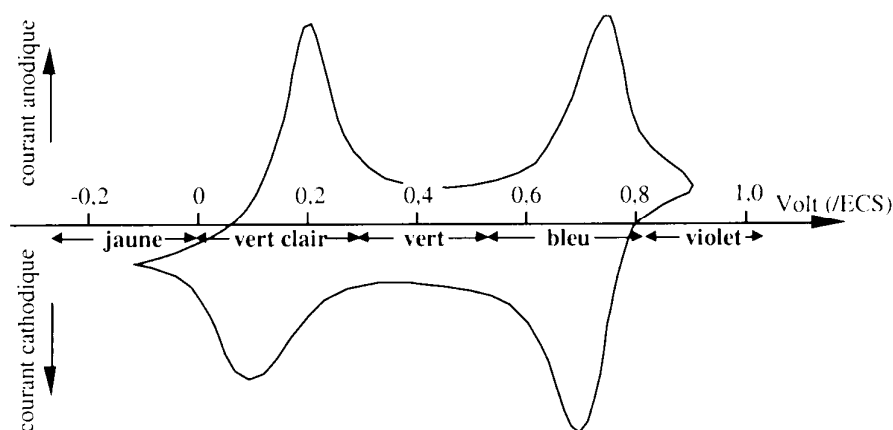


Figure I.11 : cycle voltammétrique de polyaniline

Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en sont l'objet ^[54-57].

❖ La conductivité

Des études menées en 1985 par Travers et al. ^[58] montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. L'échantillon, préparé par

oxydation chimique de l'aniline, présentait une conductivité, à 300 K, de 5 S.cm^{-1} à $\text{pH} = 0$ et de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\text{pH} = 6$.

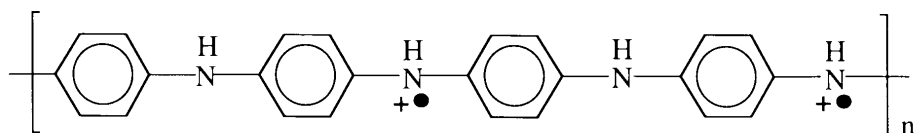
MacDiarmid et al.^[59] mesuraient alors une conductivité de 1 S.cm^{-1} pour des pH d'équilibre allant de -1 à +1 et $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ pour des pH allant de 5 à 7.

En 1995, des conductivités de 5 à 220 S.cm^{-1} sont obtenues avec des films de polyaniline dopés avec HCl 1M et ensuite étirés^[60]. Des travaux débutés plutôt^[61] sur de nouveaux dopants et nouveaux solvants permirent alors d'élargir la gamme de conductivités et des valeurs de 200 à 400 S.cm^{-1} ont été rapportées pour des films de polyaniline dopée avec de l'acide camphorsulfonique en solution dans du m-crésol^[62-63].

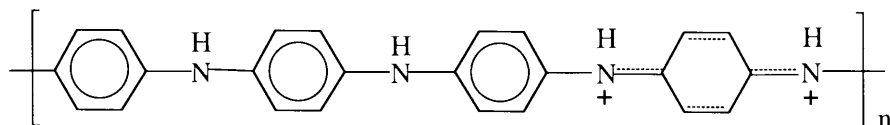
Aujourd'hui, de nombreux auteurs travaillent sur la conductivité de la polyaniline. Les valeurs de $200\text{-}300 \text{ S.cm}^{-1}$ sont couramment admises et récemment il a été mesuré une conductivité de 1000 S.cm^{-1} à température ambiante pour des films dopés et étirés de 200%^[64] (cette conductivité étant la conductivité mesurée le long de la direction d'étirement). La littérature montre de plus, un grand intérêt à l'évolution de la conductivité lors du vieillissement des échantillons afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de conduction de la polyaniline^[65-68].

○ Réseau polaronique et forme bipolaronique

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'éméraldine base pouvait être dopée et devenir ainsi, sous sa forme éméraldine sel, conductrice. Dans le cas de l'éméraldine sel, la structure obtenue après dopage reste très controversée. Deux formules générales sont proposées :



Réseau polaronique



Forme bipolaronique

Une étude a proposé, et nous resterons sur cette proposition pour débiter notre travail, que ces deux types de défauts électroniques coexistent dans la forme conductrice de la polyaniline ^[69]. Notons d'ailleurs que cette étude est en accord avec les modèles de conduction de L. Zuppiroli. De plus, des études sur les propriétés magnétiques (RPE) et électriques menées par J.P. Travers avaient déjà montré l'existence, dans la polyaniline, de deux types de porteurs de charges (polarons et bipolarons) ^[70].

Dans le cas des polymères conducteurs dopés, L. Zuppiroli et M.N. Bussac montrent qu'en présence d'une concentration suffisante de dopants, les polarons ne permettent plus, seuls, de comprendre les propriétés de transport du polymère conjugué dopé. Il faut, en particulier, faire intervenir sur la chaîne le bipolaron, formé de deux porteurs liés par la déformation du réseau malgré la répulsion Coulombienne. La présence du dopant est alors à prendre en compte de façon très significative. Si les molécules du dopant sont éloignées, on aura deux polarons ; mais si les molécules de dopant sont proches, on aura un bipolaron.

Ainsi, L. Zuppiroli et M.N. Bussac estiment que, au sein d'un polymère conducteur, il coexiste des polarons et des bipolarons. Le bipolaron est « tenu » par le dopant et est ainsi stabilisé.

Pour ces polymères conducteurs, L. Zuppiroli proposent donc le modèle de conductivité « Disorder Conducting Polymer » où l'importance des dopants réalisant des « ponts » entre les chaînes du polymère est soulignée. Le polymère est

alors un milieu inhomogène avec des amas (zones riches en dopant) où le transport est facile séparé par un milieu où le transport est difficile (zones pauvres en dopant). Le modèle proposé est donc un modèle de grains métalliques à l'intérieur d'une matrice isolante ou semi-conductrice et la conduction est une conduction par saut.

- *Concept du dopage secondaire*

Dans les années 90, le Pr. MacDiarmid et *coll.* énonce le concept du « dopage secondaire » pour expliquer la forte valeur de conductivité obtenue sur des échantillons de polyaniline dopée [71]. La solubilité de l'éméraldine base dans des solvants organiques par l'action d'acides protoniques fonctionnalisés, tel l'acide camphorsulfonique (HCSA), jouant le rôle de dopants ayant été démontrée, le Pr MacDiarmid a appelé cette action du couple HCSA/solvant : le dopage secondaire. La conductivité des films de polyaniline variait dans ce cas de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ pour des films déposés à partir de solution de polyaniline dans le chloroforme (mauvais solvant) à $200\text{-}400 \text{ S.cm}^{-1}$ pour des films déposés à partir de solution de polyaniline dans le m-crésol (bon solvant).

Pour expliquer cette large différence des valeurs de conductivité, il est suggéré que les chaînes polymères présentent dans ces deux derniers cas des conformations différentes. Ainsi, les chaînes de la polyaniline dopée avec HCSA dans des solvants tels que le chloroforme présentent une conformation appelée « coil » c'est-à-dire en pelote. Mais si le solvant est le m-crésol, la conformation des chaînes est en « expanded coil » (pelote étendue) : les chaînes sont alors plus allongées. Suivant la conformation des chaînes, la conductivité varie pour être la plus importante en présence d'une conformation « expanded coil ».

Cette augmentation de la conductivité, peut s'expliquer si l'on conçoit que dans les polymères conducteurs, la conductivité est la somme d'une contribution intrachaîne et d'une contribution interchaîne :

$$\sigma (\text{polymère}) = F (\sigma (\text{intrachaîne}), \sigma (\text{interchaîne}))$$

Ainsi, la conformation chaîne étendue permettrait de réduire les défauts de conjugaison du système π induits par le désordre rotationnel intercycles et ainsi améliorerait la composante σ (intrachaîne). De plus, la conformation pelote étendue

permettrait d'obtenir des chaînes macromoléculaires coplanaires (plan constitué par les atomes d'azote), augmentant la composante σ (interchaîne) par la diminution de la distance moyenne interchaîne. Par conséquent, la conductivité de l'ensemble du polymère serait augmentée.

I.5 – CONCLUSION

Après une rapide mise au point sur ce que l'on appelle couramment les polymères conducteurs, nous nous sommes focalisés sur les polymères conducteurs intrinsèques. En particulier nous avons commencé par présenter le polyacétylène qui est sans doute le polymère conducteur le plus simple du point de vue de sa structure. Il est constitué d'une succession d'atomes de carbones d'hybridation sp^2p_z . L'orbitale p_z forme d'ailleurs un système π délocalisé le long de la chaîne. Nous avons montré que si les liaisons carbone/carbone étaient toutes identiques dans le polymère, nous aurions alors un matériau quasi-métallique avec une bande de conduction à moitié pleine. Le polymère aurait donc une structure métallique quasi-unidimensionnelle avec d'excellentes propriétés de conduction ce qui n'est pas le cas. En effet, cette configuration n'est pas stable et le système unidimensionnel subit une distorsion résultant de phénomènes de compression et d'extension des chaînes linéaires. Un gap énergétique (E_g) se forme alors au niveau de Fermi rendant le matériau semi-conducteur ou isolant.

Nous avons alors introduit les solitons. Les solitons n'apparaissent que dans les molécules dont l'état fondamental a dégénéré, i.e. les polyacétylènes. Le dopage oxydant produit un soliton positif alors que le dopage réducteur produit un soliton négatif. Ensuite, afin d'expliquer la conductivité électrique des polymères dans les états fondamentaux non dégénérés, on a proposé que les polarons et bipolarons soient constitués à la suite d'un dopage. Un électron, dans un état délocalisé d'un matériau cristallin ou non, provoque toujours une distorsion dans son voisinage. Cependant, même pour un électron libre dans la bande de conduction d'un matériau cristallin, cette distorsion peut sous certaines conditions, devenir importante. En particulier, quand un électron est additionné à une chaîne polymère parfaite, en une fraction de picoseconde il cause une déformation locale qui peut

s'étendre sur plus de 20 atomes de carbone. Lorsque cette distorsion se produit, une pseudo-particule, le polaron, est formée : l'électron et la déformation du réseau qu'il a produit se déplacent ensemble. Dans le dopage type p , on soutire un électron de la partie supérieure de la bande de valence à liaison π pour produire un vide ou un cation radical. Ce cation radical est partiellement délocalisé et se stabilise en polarisant le milieu environnant. Ces radicaux seront étudiés dans les chapitres suivants.

Après ces rappels un peu fondamentaux, un bilan non exhaustif sur les applications industrielles des polymères conducteurs intrinsèques est proposé. En fait, les nouvelles technologies poussent à l'étude des nouveaux matériaux. Cette évolution est motivée aussi par les exigences politiques (nouveaux modèles) et économiques (nouveaux marchés). Dans ce cadre, les PCE (Polymères Conducteurs électroniques) peuvent fournir des solutions novatrices. Les PCE ont gagné d'importance avec la découverte de polyacétylène dopé (PA) en 1977. Le niveau élevé de la conductivité obtenue - proche (près) de celui de la conductivité du métal - a ouvert des perspectives dans des différents domaines (compatibilité électromagnétique CME, le stockage d'énergie). Mais la grande instabilité de PA a été demandée pour l'étude d'autres polymères conducteurs intrinsèques : Polypyrolle, Polythiophène, PANI.

La PANI est aujourd'hui le PCE le plus stable, par conséquent il fournit le meilleur potentiel pour des applications industrielles. Sa très large bande (ou gamme) de conductivité permet d'adopter le type de PANI conformément à des applications spécifiques. Nous avons donc terminé ce chapitre en présentant la famille des polyanilines car dans ce contexte, nous avons travaillé sur des segments courts de PANI : les oligoanilines.

Bibliographie

- [1] Les Polymères et Composites Conducteurs, Tech. Tendances (Etudes Technologiques), *Innovation*, 128 1989, (Paris, Boston, Tokyo).
- [2] E. M. Conwell, Handbook of Conductive Molecule and Polymer, John Wiley & sons Ltd, vol: 4 (1997).
- [3] P. Burt, *J. Chem. Soc.*, (1910), 1171.
- [4] Référence du nouveau Handbook, (1997).

- [5] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.*, (1974) 12.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 578.
- [7] H. Naarmann, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 345.
- [8] A. F. Diaz, K. K. Kanazwa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635.
- [9] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135, (1982) 173.
- [10] W. P. SU, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1979), 42.
- [11] S. Curran, A. Stark-Houser, S. Roth, *Handbook of Conductive Molecule and Polymer*, John Wiley & sons LTD, vol : 2 (1997).
- [12] E. M. Conwell, *Handbook of Conductive Molecule and Polymer*, John Wiley & sons LTD, vol : 4 (1997).
- [13] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, Dunod 5^{ème} édition (1983).
- [14] L. Athouël, *Thèse de l'Université de Limoges*, (1992).
- [15] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, *Physique des Matériaux vol : 8 (Traite des Matériaux)*, Presses Polytechnique et Universitaires Rommandes (1997).
- [16] M. E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry / Part I-Fundamentals* (Plenum Press, New York), (1994) 37.
- [17] J. L. Bredas and R. R. Chance, *Phys. Rev. B* 3, 26, (1982) 2886.
- [18] J. L. Bredas and R. R. Chance, *Phys. Rev. B* 3, 26, (1982) 5843.
- [19] R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. F. Wolf, L. W. Shacklette, R. Silbey, B. Themans, J. M. Andre, J. L. Bredas, *Synth. Met.*, 15 (1986) 105.
- [20] J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, R. R. Chance, D. S. Bourdeaux and R. Sileby, *J. Phys. Colloq. C3*, 44, (1983) 373
- [21] P. D. Townsend and R. H. Friend, *Synth. Met.*, 28, (1989) 735
- [22] P. D. Townsend and R. H. Friend, *Phys. Rev. B* 3, 40, (1989) 3112
- [23] J. L. Bredas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, (1985) 49
- [24] A. J. Heeger, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, (1989) 203^[1]
- [25] T. Taka, *Synth. Met.*, 41-42 (1991) 1177
- [26] D. Cottevielle, A. Le Méhauté & C. Challioui, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998), 1502
- [27] D. Cottevielle, A. Le Méhauté, C. Challioui, P. Mirebeau, J. N. Demay, *Synth. Met.*, 101 (1999) 703-704
- [28] B. Wessling, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1313
- [29] T. P. McAndrew, *Trends Polym. Sci.* 5 (1) (1997) 7-11.
- [30] J. Walaszowski, J. Orlikowski, R. Juchniewicz, *Corros. Sci.* 37 (4) (1995) 645-655.
- [31] S. P. Sitaram, P. Yu, T. O'Keefe, J. O. Stoffer, P. Kinlen, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 75 (1996) 352- 353.
- [32] S. P. Sitaram, P. Yu, T. O'Keefe, J. O. Stoffer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 75 (1996) 354-355.
- [33] B. Wessling, *Adv. Mater.* 6 (3) (1994) 226-229.
- [34] A. Mirmohesni, W. E. Price, G. G. Wallace, *Synth. Met.* 84 (1997) 823-824.
- [35] Abdolreza Mirmohesni, Ali Oladegaragoze, *Synth. Met.*, 114 (2000) 105-108.
- [36] R. Racicot, R. Brown, S.C. Yang, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1263
- [37] M. Fahlman, S. Jasty & A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1323
- [38] P.J. Kinlen, D.C. Silverman & C.R. Jeffreys, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1327

- [39] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen & S. Yläsaari, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1333
- [40] B. Aladenize and al, *Jicable* 95 (1995) p.375
- [41] L. Robert and al, *French patent* n° 9305582 (1993)
- [42] M. C. Bernard & A. Hugot-Le Goff, *Surf. And Interf. Anal.*, Vol. 19 (1992), 27
- [43] A. Hugot-Le Goff & M. C. Bernard, *Synth. Met.*, 60 (1993), 115
- [44] J. P. Yang, P. Rannou, J. Planès, A. Pron, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 93 (1998), 169
- [45] S. Shimizu, T. Saitoh, M. Uzawa, M. Yuasa, K. Yano, T. Maruyama, K. Watanabe, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1337
- [46] P. A. Kilmartin, G. A. Wright, *Synth. Met.*, 88 (1997), 153
- [47] M. C. Bernard, V. T. Bich, S. Cordoba de Torresi, A. Hugot-Le Goff, *Synth. Met.*, 84 (1997), 785
- [48] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.*, 97 (1910), 2388
- [49] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.*, 101 (1912), 1117
- [50] J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid & A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 41-43 (1991), 715
- [51] S. Quillard, G. Louarn, J.P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters & A.G. MacDiarmid, *Solid State Sciences*, 107 (1991)
- [52] A. Ray, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989), 151
- [53] J.L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993)
- [54] S. Quillard – Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes – 1992
- [55] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1347
- [56] A. Malinauskas, R. Holze, *Synth. Met.*, 97 (1998), 31
- [57] J. Yano, K. Terayama & S. Yamasaki, *Synth. Met.*, 85 (1997), 1381
- [58] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A.A. Syed, E.M. Geniès and C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985), 195
- [59] A.G. MacDiarmid, N.L.D. Somasiri, W.R. Salaneck, I. Lundström, B. Liedberg, M.A. Hasan, R. Erlandsson and P. Konrasson, *Springer Series in Solid State Sciences*, 63 (1985), 218
- [60] S.K. Jeong, J.S. Suh, E.J. Oh, Y.W. Park, C.Y. Kim and A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 69 (1995), 171
- [61] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 48 (1992), 91
- [62] Y. Cao and P. Smith, *Synth. Met.*, 69 (1995), 191
- [63] A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995), 85
- [64] W. Li, M. Wan, *Synth. Met.*, 92 (1998), 121
- [65] S. Sakkopoulos, E. Vitaratos, E. Dalas, *Synth. Met.*, 92 (1998), 63
- [66] P. Rannou & M. Nechtschein, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998), 1410
- [67] D. Berner, P. Rannou, J.P. Travers & D. Djurado, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998), 1414
- [68] R. Jolly, S. Pairis, C. Péterscu, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998), 1400
- [69] G. Louarn, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J.P. Buisson & S. Lefrant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 6998
- [70] J.P. Travers, M. Nechtschein & A. Savalle, *Synth. Met.*, 613 (1991), 41
- [71] Y. Xia, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Macromol.*, 27 (1994), 7212, – Y. Min, Y. Xia, A.G. MacDiarmid & A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995), 159

CHAPITRE II

ÉTUDES

SPECTROÉLECTROCHIMIQUES DE

DIFFÉRENTS OLIGOANILINES

II.1 – GÉNÉRALITÉS

Les difficultés rencontrées lors de l'étude de polymères peuvent parfois être résolues en caractérisant leurs molécules modèles. En effet, les oligomères sont des systèmes de structure chimique définie, dépourvus de désordres structuraux. Ce type d'approche fournit des informations qui sont souvent transférables aux chaînes plus longues^[1] notamment en spectroscopie Raman et IR, en absorption optique, lors de calculs de chimie quantique...

L'approche par les composés modèles est d'un intérêt certain lors d'une étude vibrationnelle^[2]. Ceci a été montré, notamment dans notre laboratoire, à travers de nombreux travaux menés sur des oligomères du polyacétylène^[4], du poly(p-phénylène)^[3], du poly(p-phénylène-vinylène)^[4], du polypyrrole, du polythiophène^[5] et de la polyaniline^[6] ou autres polymères à caractère aromatique ou hétéroaromatique^[7].

L'étude Raman et infrarouge d'espèces radicalaires générées chimiquement ou électrochimiquement est également très intéressante pour comprendre les propriétés de vibration de la forme polymère correspondante et obtenir des informations sur sa configuration électronique^[4]. La spectroscopie Raman de résonance et la spectroscopie infrarouge fournissent en effet des informations sur les déformations structurales associées à la présence de polarons et bipolarons.

Dans la famille des polyanilines, les auteurs ayant utilisé une approche par les composés modèles sont peu nombreux du fait des multiples difficultés rencontrées lors de leur synthèse. Cette approche a toutefois été employée dans certains domaines tels que l'absorption optique^[8-11], la spectroscopie de photoélectrons^[11] ou lors de calculs de chimie quantique^[12-15].

L'étude du comportement électrochimique d'oligomères permet de mieux appréhender celui du polymère. Là encore, il est plus facile de déterminer les caractéristiques électrochimiques d'un oligomère, sa constitution étant mieux déterminée que celle du polymère. Cette approche est d'un intérêt certain dans la famille des polyanilines, car leur comportement rédox est compliqué, les processus

de protonation et de déprotonation ayant lieu simultanément avec ceux d'oxydation et de réduction. T. Moll et J. Heinze ^[16] ont rapporté une étude très intéressante sur le comportement électrochimique d'oligomères à trois, cinq et sept cycles. Ils ont notamment mis en évidence que « l'arrachement » électronique est plus aisé quand la longueur de chaîne augmente.

Dans le cadre d'une approche par les composés modèles, les mesures d'absorption optique permettent d'évaluer le comportement des états électroniques en fonction de la longueur de chaîne. Ce type d'étude est en général grandement facilité par la forte solubilité des oligomères. Par extrapolation des caractéristiques UV-visible d'oligomères de la Leucoéméraldine, G. D'Aprano et *coll.* ^[8] ont montré que ce polymère possédait une longueur de conjugaison moyenne avoisinant dix unités monomères. Des travaux analogues ont été effectués sur d'autres polymères tels que le polythiophène ^[17] ou le polypyrrole ^[18]. On peut également en absorption optique se rendre compte du comportement photochimique de l'oligomère et l'extrapoler au polymère ^[19].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractéristiques électrochimiques, UV-visible et Raman d'oligomères à 3 et 5 cycles de toutes les formes des polyanilines. Les oligomères réduits et oxydés ont pour la plupart été donnés par le professeur MacDiarmid de Philadelphie. La réalisation, dans un premier temps, des spectres UV-visible dans différents solvants ou des solutions électrolytiques est primordiale. En effet, la diffusion Raman de résonance, qui intervient lorsque l'excitatrice utilisée correspond à une bande d'absorption électronique, permet l'exaltation des raies associées aux chromophores. Ce phénomène est notamment utile dans le cas des oligomères oxydés et des espèces radicalaires qui absorbent dans le domaine du visible.

II.2 – LES OLIGOANILINES

Les composés modèles utilisés dans ce travail sont schématisés figure II.1.

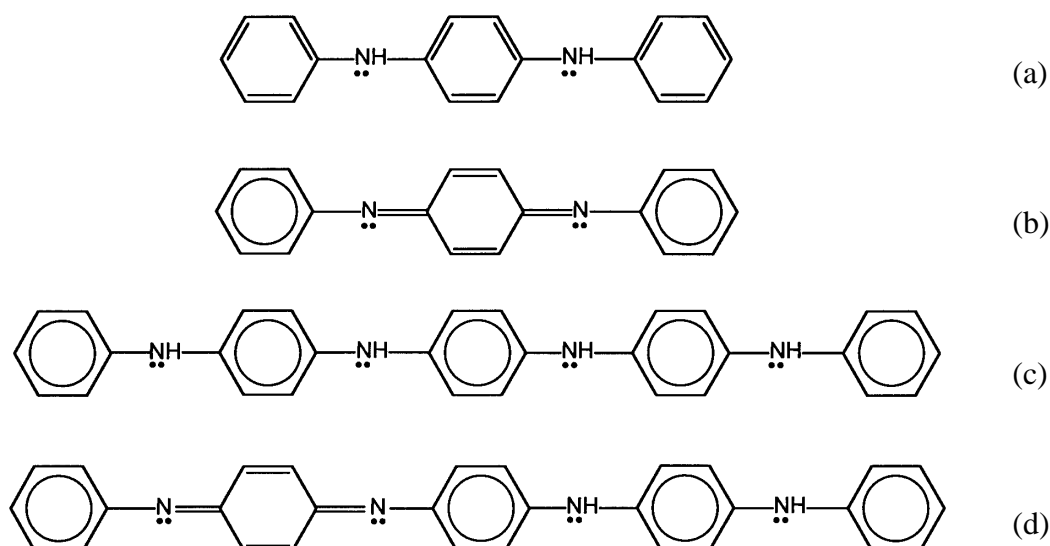


Figure II.1 : représentation schématique des 4 oligoanilines étudiés dans ce chapitre : (a) le B3 ; (b) le B2Q1 ; (c) le B5 et (d) le B4Q1.

Le N-phényl-1,4-phénylènediamine ou B3, commercialisé par les laboratoires Aldrich, se présente sous la forme d'une poudre brune. Cette molécule, partiellement protonée, a été préalablement séchée et purifiée par sublimation sous vide. De petits cristaux blancs ont été récoltés. Le N(4-aminophényl)-N'-phényl-1,4-phénylènediamine ou B5 a été fourni par l'équipe du Professeur MacDiarmid.

Le composé le plus simple, caractéristique de la forme complètement oxydée des polyanilines est le N,N'-diphényl-1,4-benzoquinonediimine ou B2Q1^[20,21]. De nombreux travaux ont été menés sur ce composé modèle. T. Hjertberg et M. Sandberg^[22] ont notamment mis en évidence par RMN la présence de deux isomères de conformation (trans et cis) dans cette molécule. Le N,N'-diphényl-1,4-benzoquinonediimine est constitué d'un cycle quinoïde entouré de deux cycles aromatiques. Ce dimère a été obtenu à partir du N,N'-diphényl-1,4-phénylènediamine.

Finalement, notre étude a aussi été menée sur le B4Q1, un oligomère constitué de quatre cycles aromatiques et d'un cycle quinoïde (Figure II.1.d). Cette poudre de couleur bleu-bronze a été préparée par Gérard Froyer et Sophie Quillard. E. Rebourt et coll.^[23] ont mis en évidence par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire, la présence de deux isomères structuraux dans cette poudre. Ainsi, l'isomère majoritaire (70 %) se caractérise par un cycle central de nature

quinoïde (BBQBB), les 30% restant ayant le cycle quinoïde adjacent à l'un des cycles terminaux (BQBBB). Cet oligomère sera noté par la suite B4Q1.

Les premiers oligomères de la forme conductrice des polyanilines, étudiés dans le cadre de cette thèse, sont les espèces radicalaires du N,N'-diphényl-1,4-phénylènediamine et du [4-(phénylamino)phényl]-1,4-phénylènediamine. Ces espèces ont été générées chimiquement et électrochimiquement et leurs caractéristiques UV-visible et Raman ont été réalisées "in-situ" c'est à dire à potentiel imposé ou à concentration d'acide imposée et directement en solution.

II.3 – CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les méthodes électrochimiques seules ou couplées à d'autres méthodes physiques sont d'un apport considérable pour la préparation, la compréhension des comportements des polymères conducteurs et l'analyse de leurs structures. La grande souplesse de ces méthodes permet en effet de réaliser le couplage « in -situ » avec plusieurs méthodes physiques, en particulier, optiques, comme l'absorption U.V., visible ou infrarouge, la diffusion Raman,.... Toutes ces méthodes électrochimiques sont en outre, basées sur le contrôle de paramètres comme le courant, le potentiel et le temps,....

L'électrochimie est une partie de la chimie qui décrit les effets et les réactions qui se déroulent autour d'une interface telles que des électrodes immergées dans un électrolyte (solution aqueuse ou non). Le principe de base fut découvert au 19^{ème} siècle par Faraday, Nernst,.... Dans un premier temps, on avait découvert des relations entre les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre d'une réaction et le potentiel chimique de celle-ci. Deux des plus anciennes techniques employées dans les études électrochimiques sont la potentiométrie et le polarographie.

Pour comprendre la réversibilité ou l'irréversibilité d'une réaction chimique, on a besoin de connaître le phénomène de la cinétique des électrodes. En 1905, J. Tafel a découvert la relation entre la tension et l'intensité dans des conditions d'équilibre ou non : le fait que la relation soit exponentielle montre que pour de petites variations du potentiel, on peut avoir de grands changements pour le courant.

Dans le même contexte, Delahay, Adams Bockris et Nickolson ont montré qu'on pouvait tirer d'énormes informations en étudiant la cinétique des électrodes par analyse de voltamétrie ou voltampérométrie. Rappelons certains aspects fondamentaux de l'électrochimie.

II.3.1 – Concept de base de l'électrochimie

En général, on envisage deux cas :

- Soit on fait varier la tension et on fixe le courant
- Soit on fixe la tension et on fait varier le courant.

Dans notre travail, nous avons utilisé la seconde procédure.

Le montage électrochimique utilisé lors de nos études et présenté sur la figure II.2 comprend une cellule électrochimique avec trois électrodes, un système potentiostat-galvanostat, un électromètre et une table traçante.

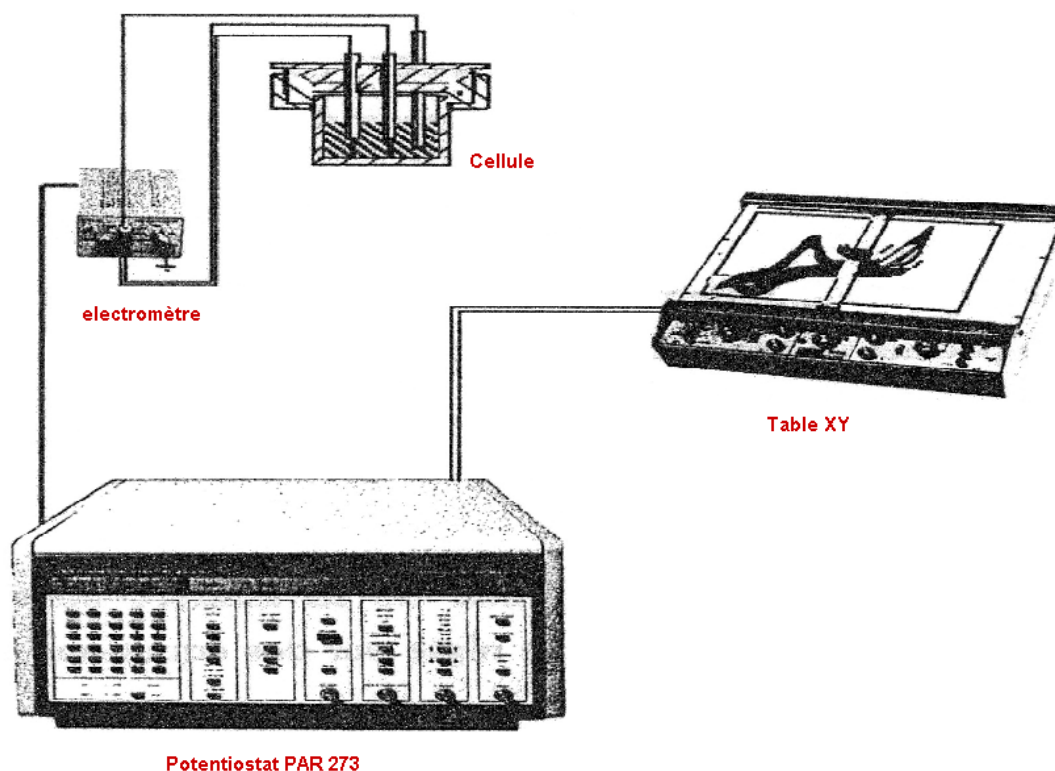


Figure II.2 : Dispositif électrochimique utilisé

Une cellule électrochimique est un système comportant deux électrodes (au moins), séparées au moins par un électrolyte. Il existe donc, en général, une différence du potentiel mesurable entre les deux électrodes, qu'un courant circule ou non dans la cellule.

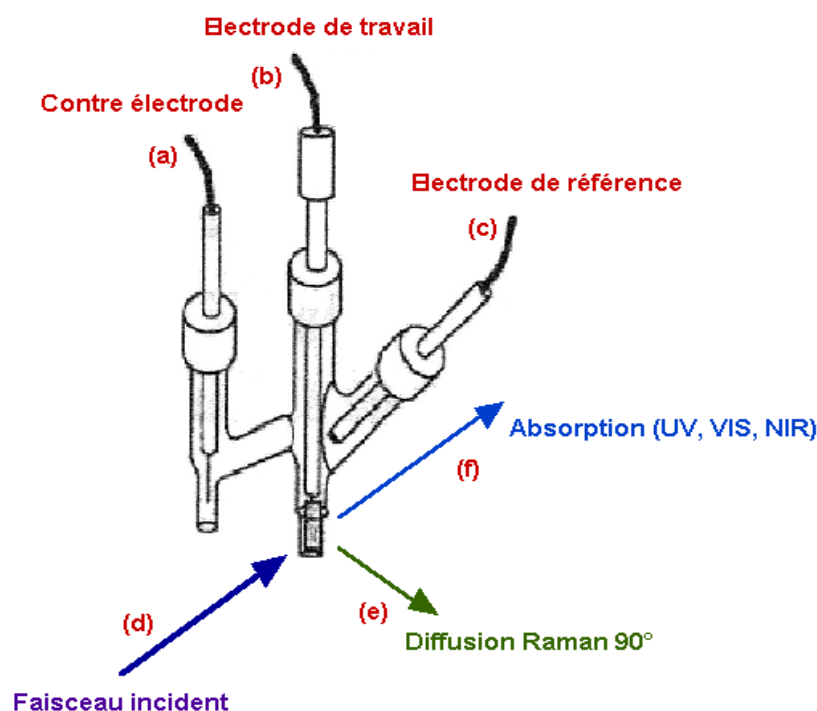


Figure II.3 Cellule utilisée lors des études in situ.

Les électrodes sont le siège de deux types de processus. Le premier concerne les transferts d'électrons à travers l'interface métal - solution. Ce *transfert électronique* provoque une *oxydation* (flux d'électrons de la solution vers l'électrode), ou une *réduction* (flux d'électrons de l'électrode vers la solution). Etant donné que ces réactions obéissent à la loi de Faraday (à savoir que l'importance de la transformation chimique due au passage du courant est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé la cellule d'électrolyse), on dit qu'il s'agit de processus *faradiques*. Les électrodes, auxquelles ont lieu les processus *faradiques*, sont quelquefois appelées électrodes à transfert de charge. Ce sera le cas de notre étude. Il est à noter aussi l'existence de deux types de cellules électrochimiques dans lesquelles circulent des courants *faradiques* :

- Les cellules *galvaniques*, cellules dans lesquelles des réactions se produisent spontanément aux électrodes, lesquelles sont reliées à l'extérieur de la cellule par un conducteur ;
- Les cellules d'électrolyse, cellules dans lesquelles des réactions sont effectuées en imposant une tension extérieure supérieure au potentiel réversible de la cellule.

L'étude du comportement électrochimique d'un système consiste à maintenir certaines variables de la cellule électrochimique constantes et à observer comment les autres paramètres (en général, le courant, le potentiel ou les concentrations) varient.

En l'absence d'espèces électroactives (espèces capables d'être oxydées ou réduites), la charge ne peut traverser l'interface électrode par transfert d'électrons et le comportement de la solution-électrode doit rester analogue à une capacité :

$$c = \frac{q}{v} \quad (1)$$

Quand un potentiel est appliqué à travers une capacité, il se charge jusqu'à ce que l'équation (1) soit vérifiée. Durant la charge, un courant s'écoulera et l'amplitude de ce courant dépendra de la taille de l'électrode, de la distance des électrodes et de la nature de l'électrolyte.

II.3.2 – Préparation des solutions

La solution est constituée de l'électrolyte ou sel de fond, d'un solvant et de l'espèce chimique étudiée. Le sel de fond assure la conduction ionique (\leftrightarrow concentration) (puisqu'en appliquant un potentiel, le courant est formé du mouvement des ions dans la solution). Les sels les plus utilisés dans ce travail sont :

$NaClO_4$; KCl ; Et_4NBF_4 (tétraéthylammonium tétrafluoroborate) ; $TBABF_4$ (tétrabutylammonium tétrafluoroborate).

En solution aqueuse, nous avons utilisé NaClO_4 comme électrolyte. Tandis qu'en milieu organique acétonitrile comme solvant, nous avons pu utiliser le NaClO_4 , ainsi que Et_4NBF_4 et TBABF_4 .

Dans notre travail, on aborde deux sortes de solution :

- organique : où l'espèce à étudier est soluble dans la solution.
- Aqueuse : où l'espèce à étudier est déposée sous forme d'une couche mince (d'épaisseur $\approx 50 - 60 \text{ nm}$) sur la surface métallique de l'électrode de travail.

Milieu organique :

- Et_4NBF_4 : Tetraethylammonium tetrafluoroborate : $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{N}(\text{BF}_4)\}$ - 99 %
- B3 : N, N' -diphényl- 1, 4-phénylènediamine : $\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\}$ 98 % (Aldrich) (recristallisé 3 fois dans de toluène) ou B5
- Acétonitrile, anhydre 99 % (Aldrich)

Pour nos solutions, on dissout le Et_4NBF_4 (10^{-1} M) et le B3 (10^{-3} M ; $m = 5.21 \text{ mg}$) dans de l'ACN (20 ml) sous ultrason.

Solution aqueuse :

- NaClO_4 : Sodium perchlorate monohydrate 98 % (Aldrich)
- B3 : N, N' -diphényl- 1, 4-phénylènediamine : $\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\}$ 98 % (Aldrich) (recristallisé 3 fois dans de toluène) ou B5. L'oligoaniline est déposé sous forme d'une couche (d'épaisseur $\approx 50 - 60 \text{ nm}$) sur une surface métallique d'Au (de 30 à 35 nm d'épaisseur), par la technique de sublimation sous vide secondaire ($\approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbarr}$).
- L'eau est utilisée comme solvant pour empêcher la couche d'oligoaniline de se dissoudre dans la solution.

Mise en place des électrodes :

L'électrode de travail : Sur une surface métallique d'Au (de 30 à 35 nm d'épaisseur), on dépose par la technique de sublimation sous vide secondaire (voir chapitre IV) une couche d'oligoaniline (d'épaisseur $\approx 50 - 60$ nm). Ensuite un fil de Pt est connecté à la surface métallique d'Au .

La contre - électrode est constituée d'un fil de Pt enroulé à l'une de ses extrémités sous forme hélicoïdale, afin d'avoir une grande surface de travail.

L'électrode de référence : est constituée d'un fil d'Argent plongé dans une solution d'AgNO₃ (10^{-2} M). Ensuite, cette électrode est mise à l'intérieur d'un petit tube de verre, que l'on appelle « Capillaire de Luggin », pour qu'elle ne soit pas contaminée. On remplit l'intérieur du « Capillaire de Luggin » d'une solution d'Et₄NBF₄ (10^{-1} M) dissous dans de l'ACN.

II.4 – ELECTROGÉNÉRATION D'ESPÈCES CHARGÉES DANS LE B3

II.4.1 – Caractérisation électrochimique

L'oxydation électrochimique du B3 s'est déroulée en milieu acétonitrile/NaClO₄ ou Et₄NBF₄. Cette oxydation a été effectuée dans une cellule classique qui a accueilli une contre-électrode et une électrode de travail, toutes deux en platine, et une électrode de référence Ag⁺/Ag. Une électrode transparente d'ITO (indium tin oxide) a remplacé l'électrode de travail en platine lors des séries d'absorption optique in situ réalisées dans une cellule à trois compartiments.

Afin d'évaluer l'effet des protons, les études du B3 et du B5 ont été systématiquement effectuées en présence et en absence d'un acide, le diphényl phosphate $5 \cdot 10^{-2}$ M [(C₆H₅O)₂P(O)OH]. La concentration initiale du B3 a été fixée à 10^{-3} M dans notre électrolyte. Le cyclovoltammogramme du B3 en solution en présence du diphényle phosphate est présenté figure II.4. Il se caractérise avec deux vagues d'oxydation et de réduction bien résolues et réversibles dont les potentiels de pics anodiques se situent pour une vitesse de balayage de 50 mV/s à 210 et 500 mV vs. Ag⁺/Ag 0,01 M (à la température ambiante).

Des études préalables ont montré que les transferts sont de nature monoélectronique. Le premier pic d'oxydation est dû à la génération du radical cation du dimère. On le nommera aussi « forme semiquinone » (figure II.5).

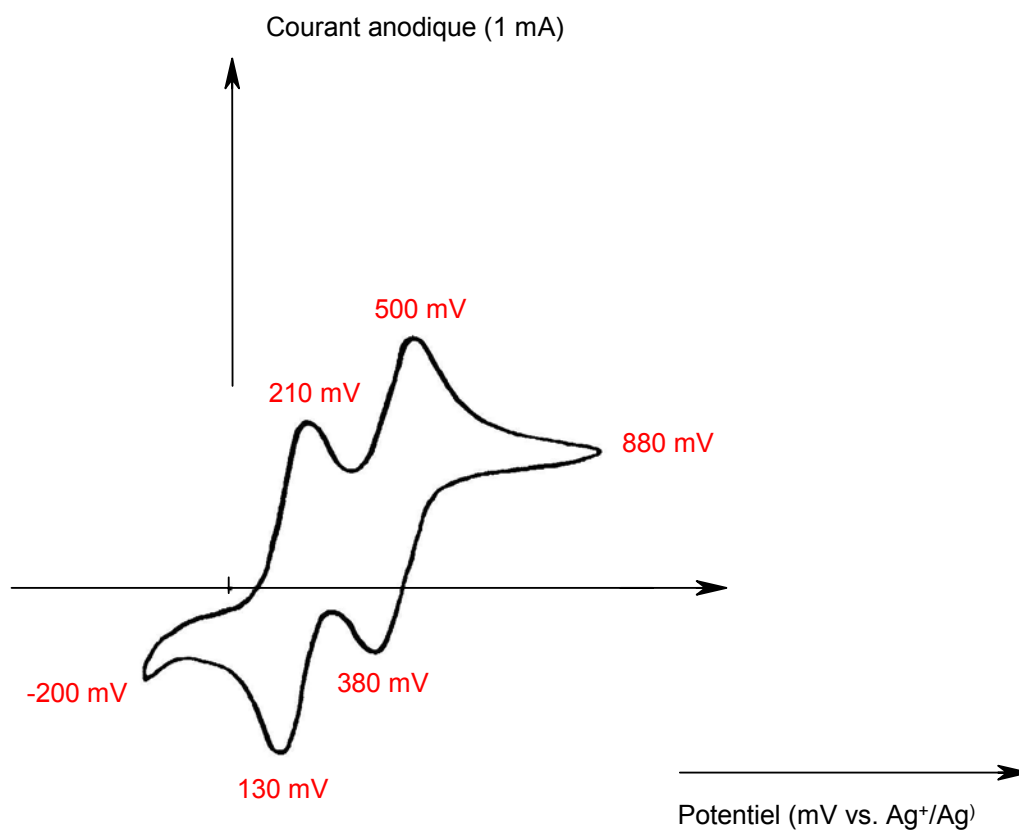


Figure II.4 : Cyclovoltammogramme du B3 (10^{-3} M) dans acétonitrile/TEABF₄ (10^{-1} M) et du diphényle phosphate ($5 \cdot 10^{-2}$ M) pour une vitesse de balayage de 50 mV/sec (- 300 à 900 mV vs. Ag⁺/Ag).

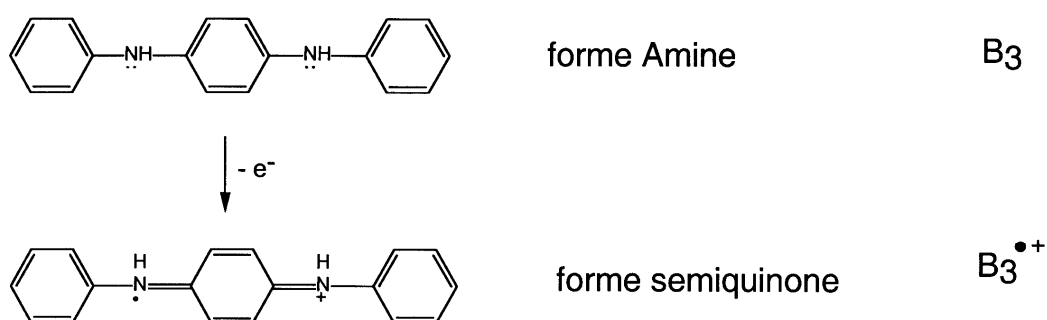


Figure II.5 : Représentation schématique du processus électrochimique intervenant lors de la première vague d'oxydation.

La solution légèrement bleue (l'oxydation photochimique a lieu dès que l'on fait interagir le solvant avec le dimère) prend une belle couleur bleue turquoise après passage de la première vague anodique. Cette couleur demeure même après passage de la seconde vague.

En absence d'une source de protons suffisante la courbe courant-tension diffère (figure II.8 et figure II.9). En effet la seconde vague devient quasi irréversible ce qui nous permet d'affirmer que cette dernière fait intervenir un échange protonique. Il y a par conséquent formation soit de la forme monoprotinée du dimère si il y a un arrachement d'un proton soit de la forme imine du dimère (B2Q1) si il y a un arrachement de deux protons lors du passage de la seconde vague anodique. La formation du dication est toujours possible mais ne nécessite pas d'échange protonique ce qui est en opposition avec la sensibilité de la vague d'oxydation en fonction du PH (figure II.6).

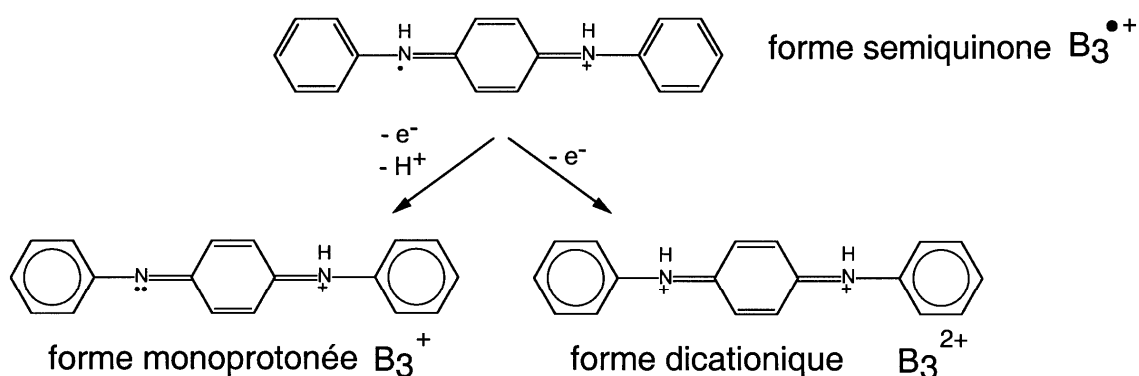


Figure II.6 : Représentation schématique des processus électrochimiques pouvant intervenir lors de la seconde vague d'oxydation.

Les deux vagues anodiques se situent à 140 et 480 mV pour le cyclovoltamogramme présenté figure II.8 et à 150 et 550 mV pour la figure II.9. On remarque au travers la figure II.7 que les éventuels dications créés lors du passage de la seconde vague peuvent par simple perte d'un proton, se stabiliser sous la forme monoprotinée.

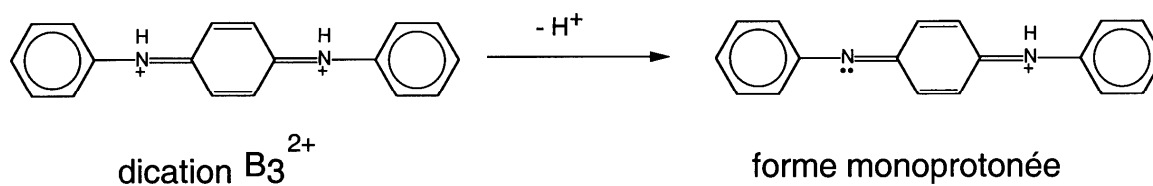


Figure II.7 : Représentation schématique de la conversion possible du dication B3²⁺ dans la forme stable monoprotonnée.

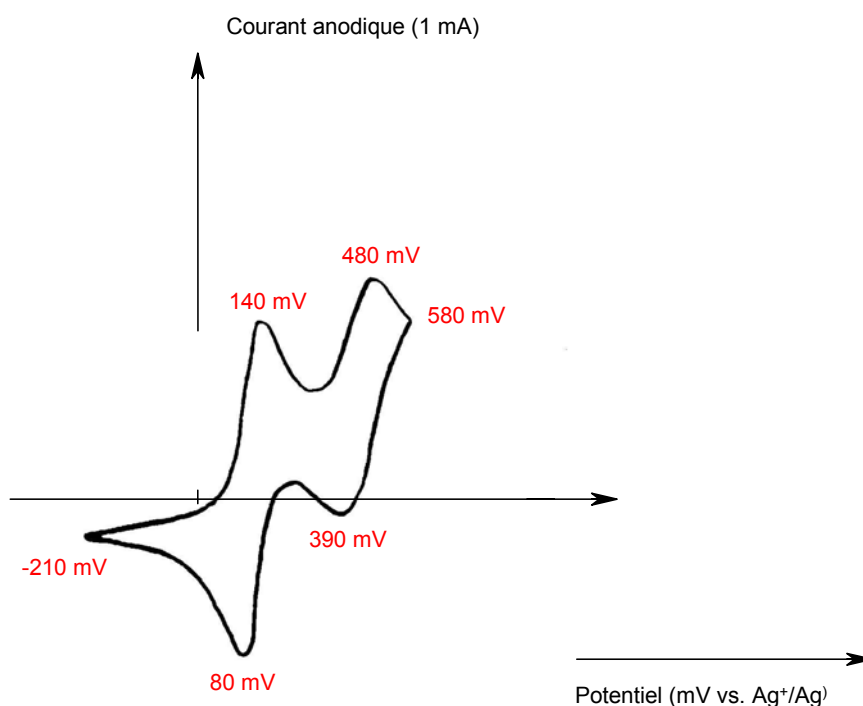


Figure II.8 : Cyclovoltammogramme du B3 (10^{-3} M) dans acétonitrile/perchlorate de sodium (10^{-1} M). Solution sans acide et vitesse de balayage de 50 mV/sec entre - 300 à 900 mV vs. Ag⁺/Ag.

En milieu aprotique, l'absence de vague de réduction autour de 480 mV traduit clairement une transformation du dication en radical cation (forme semiquinone). Cette transformation sans échange électronique est possible si le dication s'associe avec une molécule de B3 pour former 2 radicaux cations selon le principe décrit figure II.10

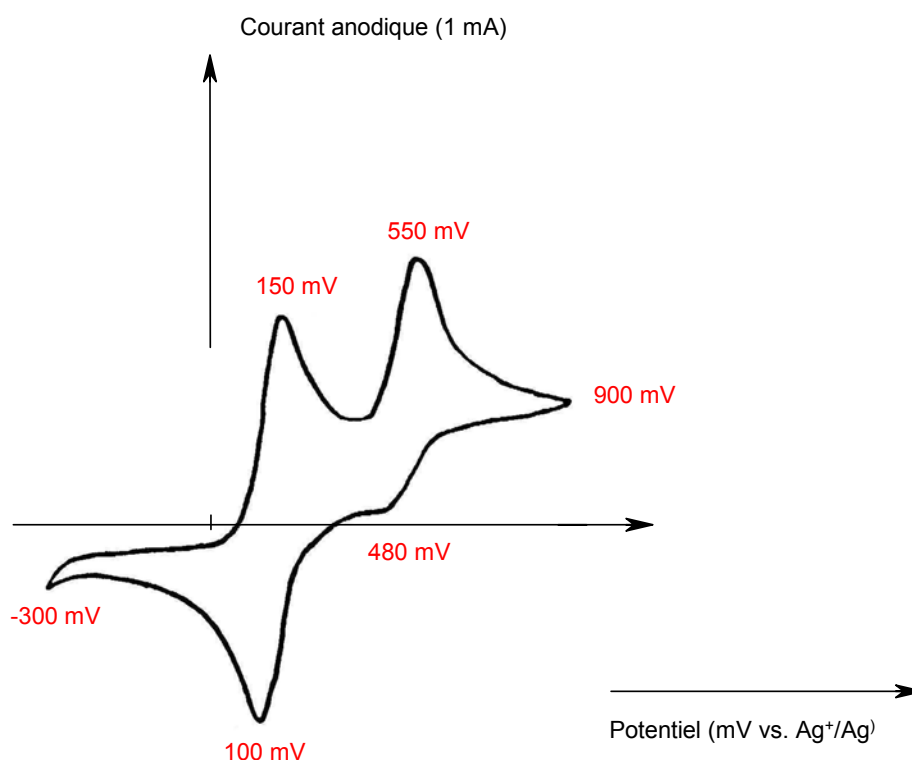


Figure II.9 : Cyclovoltammogramme du B3 (10^{-3} M) dans acétonitrile/tétrafluoborate de tétraéthylammonium (10^{-1} M) sans acide à la vitesse de balayage 50 mV/sec de - 300 à 900 mV vs. Ag^+/Ag .

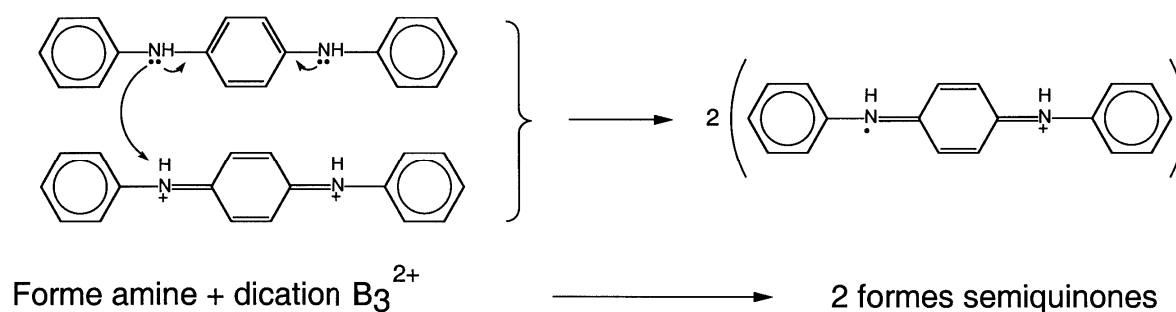


Figure II.10 : Représentation schématique de la conversion possible du dication B_3^{2+} en radical cation.

II.4.2 – Caractérisation spectroélectrochimique UV-vis « in situ »

Pour l'étude spectroélectrochimique, on dissout de l' Et_4NBF_4 ou NaClO_4 (10^{-1} M) et du B3 (10^{-3} M) dans de l'acétonitrile. Finalement, on introduit l'acide si nécessaire DPPH ($5 \cdot 10^{-2}$ M).

Les figures II.12 et II.13 présentent les résultats d'absorption optique (UV-visible) « in-situ » du B3 en milieu aprotique. Dans un premier temps, on note

l'apparition d'une très faible bande autour de 440 nm. Elle peut correspondre à la formation de B2Q1 par processus photochimique (figure II.11).

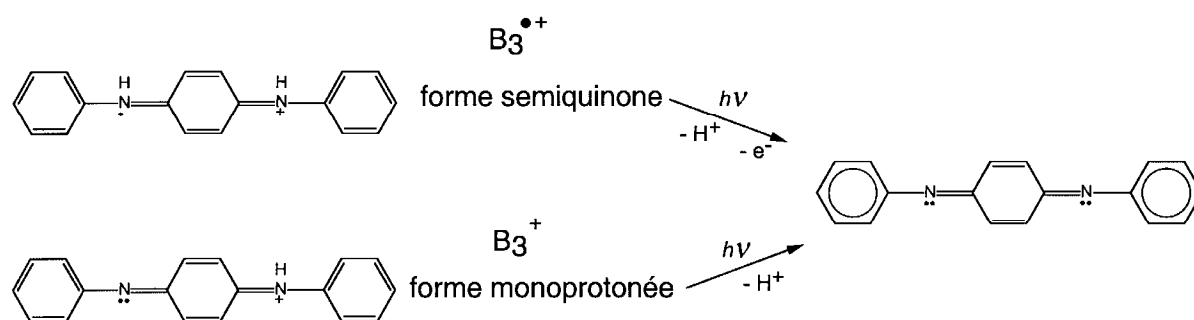


Figure II.11 : Représentation du processus de création de B2Q1 par photochimie.

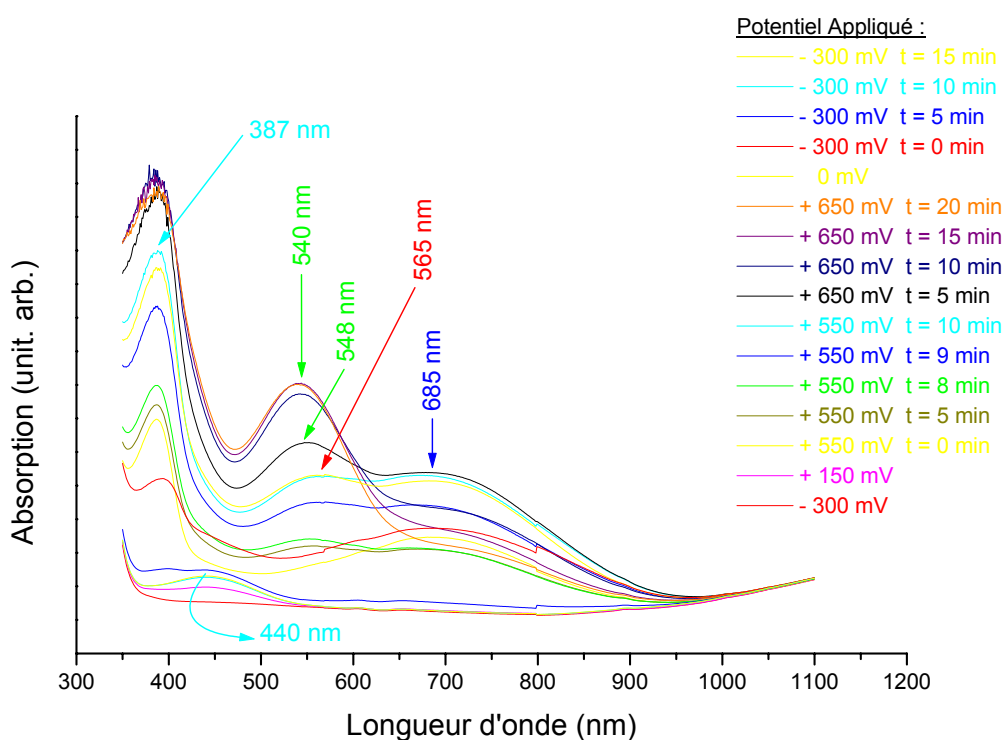
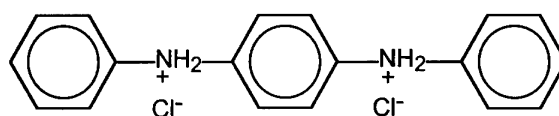


Figure II.12 : spectres d'absorption optique « in-situ » du B3 dans l' Et_4NBF_4 en présence de DPPH à différents potentiels imposés (et en fonction du temps d'exposition).

On peut aussi envisager qu'en milieu acide, la molécule de B3 soit doublement protonée. (Figure ci-dessous).



Aucun élément ne nous a permis de confirmer ces hypothèses.

Ensuite, 2 larges bandes poussent à 540 et 685 nm, attribuées respectivement aux formes monoprotonnées et semiquinones. Après la seconde vague d'oxydation, les structures monoprotonnées prédominent largement au dépend des radicaux cations.

Les mêmes remarques peuvent être formulées pour le B3 dans ACN/ NaClO_4 en présence de HClO_4 à différents potentiels imposés (figure II.13). On notera un fort déplacement de plus de 37 nm de la bande caractéristique des formes monoprotonnées. Aucune explication n'est proposée.

La figure II.14 présente les résultats d'absorption en milieu aprotique et en présence de NaClO_4 . On note la stabilisation de la forme monoprotannée par rapport aux radicaux cations pour de forts potentiels. Inversement, en milieu acide et en présence de NaClO_4 on obtient une interconversion des deux espèces en accord avec le schéma proposé figure II.10.

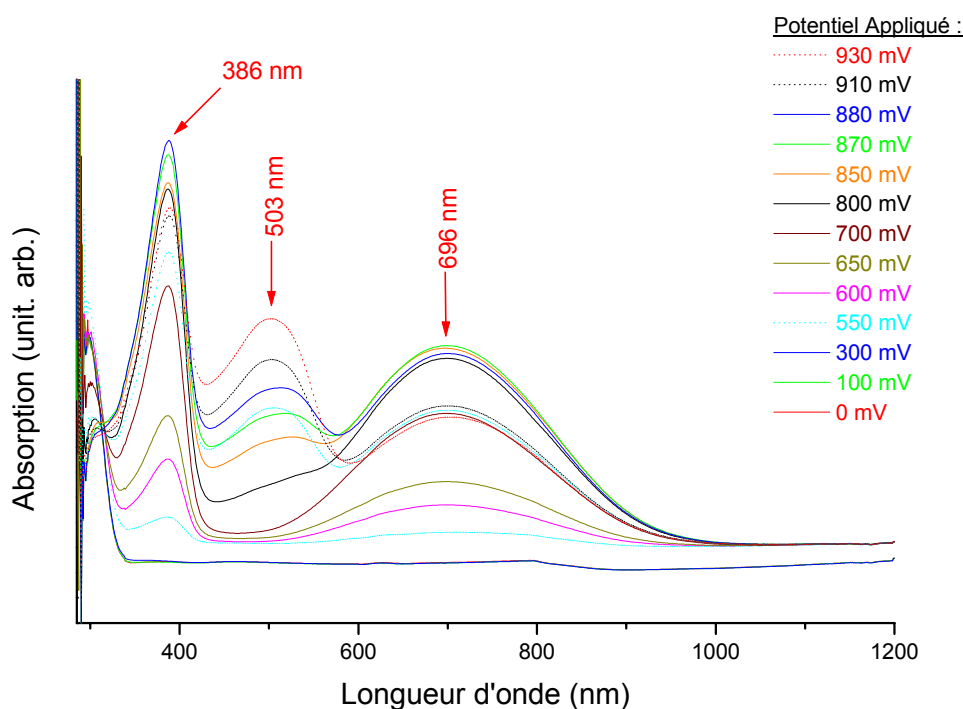


Figure.II.13. : spectres d'absorption optique « in-situ » du B3 dans ACN/ NaClO_4 en présence de HClO_4 à différents potentiels imposés.

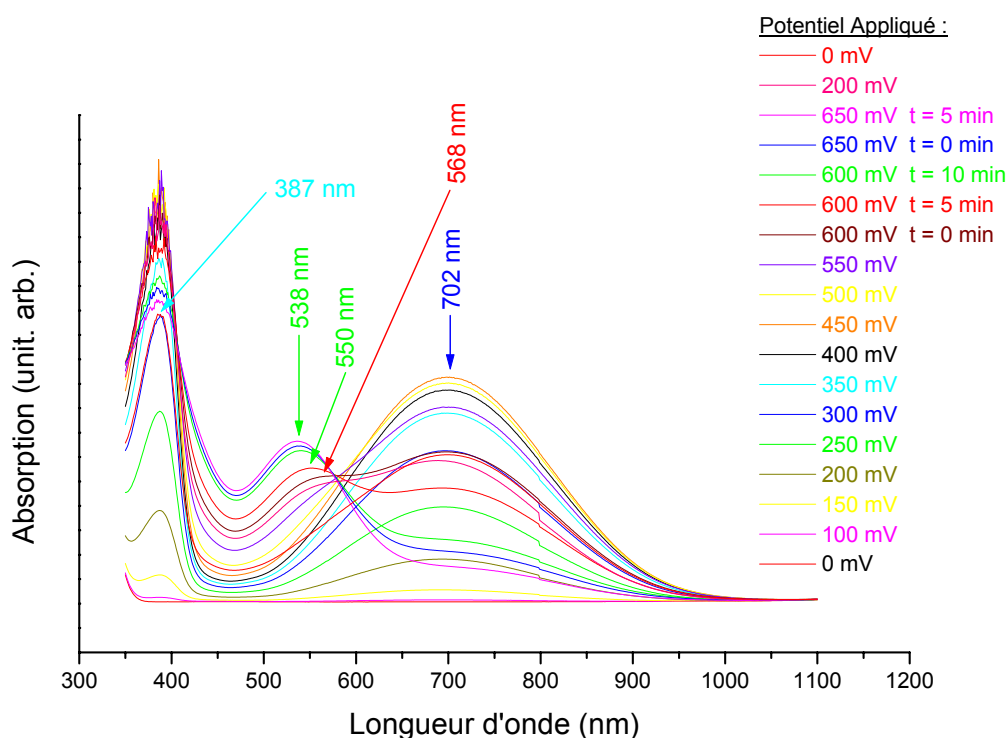


Figure II.14 : Spectres d'absorption optique « in-situ » du B3 dans ACN/NaClO₄ sans acide à différents potentiels imposés (et en fonction du temps d'exposition).

II.5 –GÉNÉRATION D'ESPÈCES CHARGÉES DANS LE B2Q1

Deux autres façons pour générer des formes monoprotonées et/ou des radicaux cations consistent soit à placer du B2Q1 en milieu acide selon le processus décrit sur le schéma figure II.15, soit à faire un mélange stoechiométrique de B3 et B2Q1 et d'ajouter de l'acide. Dans ce dernier cas, le schéma réactionnel est présenté figure II.16.

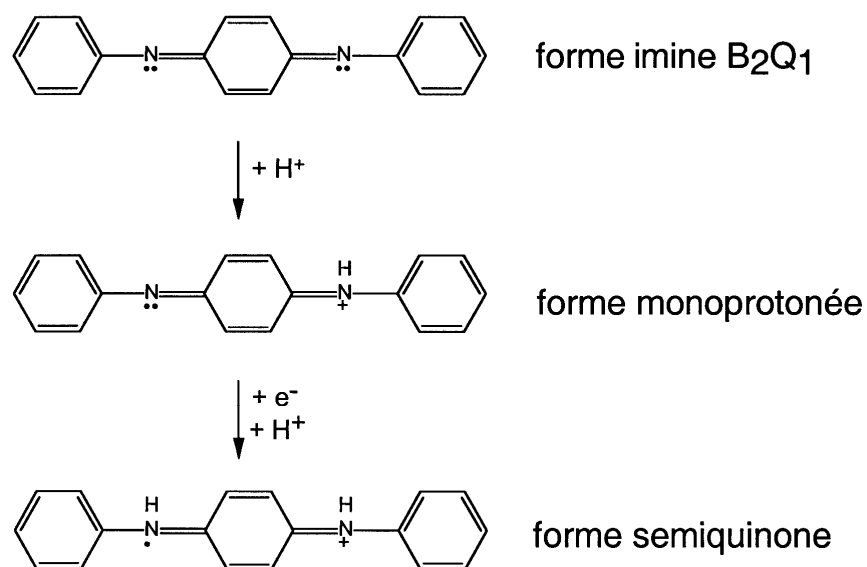


Figure II.15 : représentation schématique de la conversion du B₂Q₁ en forme monoprotonée puis semiquinone en présence d'acide à différentes concentrations.

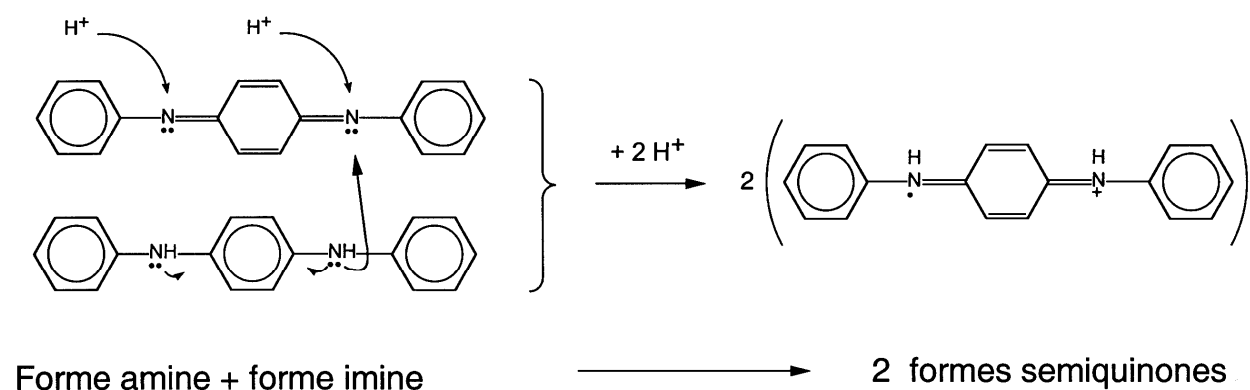


Figure II.16 : représentation schématique de la conversion du mélange stoechiométrique de B₃ et B₂Q₁ en radicaux cations en présence d'acide.

Nous avons alors réalisé ces deux manipulations dont les résultats sont présentés figure II.17 et II 18.

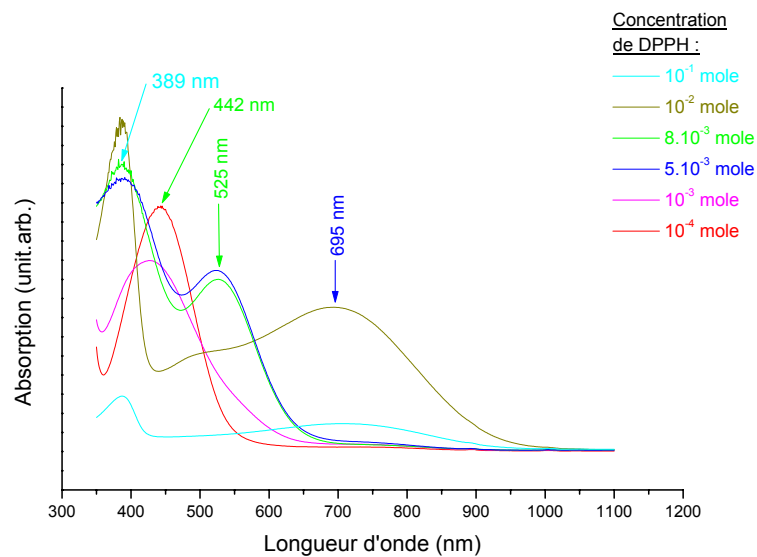


Figure II.17 : Spectres d'absorption optique « in-situ » du B2Q1 en fonction des différentes concentrations C d'acide DPPH ajoutés à la solution.

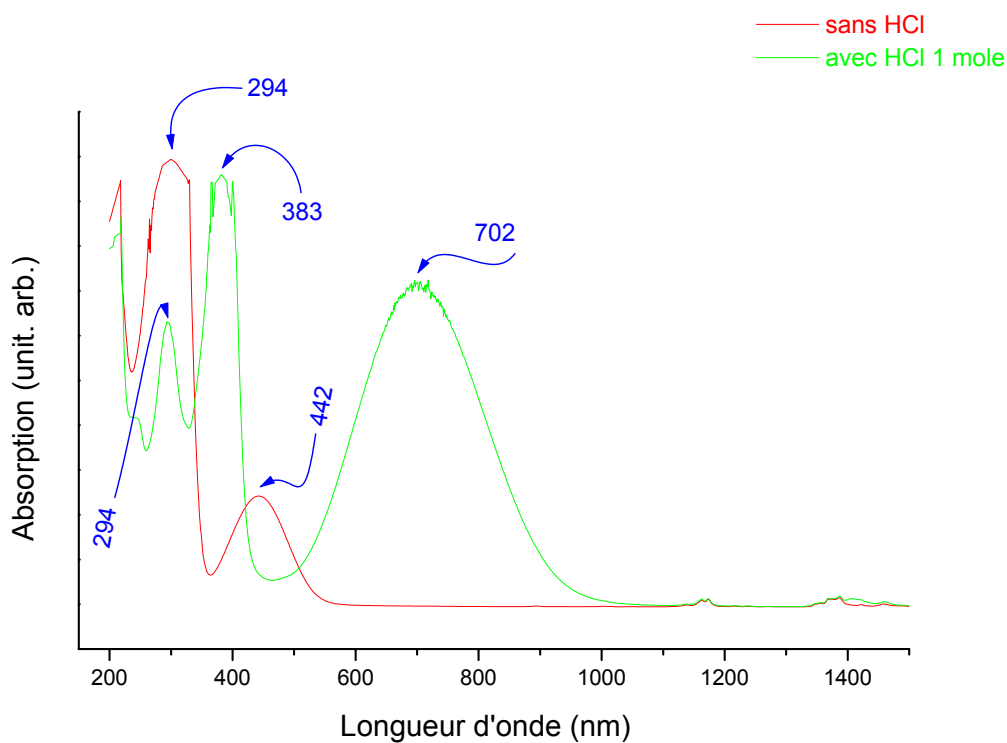


Figure II.18 : Spectres d'absorption optique « in-situ » du B3 avec B2Q1 en fonction de la présence d'acide chlorhydrique HCl ajouté à la solution.

La figure II.17 confirme donc la présence de formes monoprotonnées dans la solution avec la bande d'absorption pointée à 525 nm. Plus étonnant est

l'apparition de radicaux cations pour de fortes concentrations d'acide. En effet l'apparition de radicaux implique un transfert électronique (figure II.15), soit une réaction redox. Un simple barbotage d'azote dans la solution a limité considérablement l'apparition des radicaux ce qui semble indiquer que l'oxygène présent dans la solution joue un rôle non négligeable. La figure II.17 quant à elle présente le spectre du mélange B3 et B2Q1 avec respectivement les bandes caractéristiques observées à 294 et 442. L'addition d'acide provoque immédiatement un changement complet d'absorption avec les bandes caractéristiques des formes semiquinones (383 et 700 nm).

Ces différentes expériences confirment nos mécanismes réactionnels et l'attribution des bandes d'absorption optique. Ceci est important pour les caractérisations Raman suivantes. En effet, nous allons tenter de caractériser par diffusion Raman résonnante les deux espèces mise en évidence dans ce travail, à savoir les formes monoprotonées et semiquinones (paragraphe II.7).

II.6 – GÉNÉRATION D'ESPÈCES CHARGÉES DANS LE B5 et B4Q1

L'oxydation électrochimique du B5 s'est déroulée en milieu benzonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (le B5 n'étant pas soluble dans l'acétonitrile).

Le cyclovoltammogramme du B5 (figure II.19) exhibe en milieu acidifié deux pics redox dans le domaine de potentiel -200 et 1200 mV vs. Ag^+/Ag . Les deux vagues sont bien résolues et réversibles et ont leur maximum de pics anodiques à 400 et 820 mV vs. Ag^+/Ag pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le potentiel de la première vague anodique s'est déplacé vers les potentiels positifs pareil pour celui de la seconde vague anodique.

Des études ont déjà montré qu'il s'agit cette fois-ci de transferts diélectroniques ^[24]. La première vague correspond à la transformation du B5 en diradical dication selon le mécanisme décrit sur la figure II.20. Par similitude avec le B3, la seconde vague d'oxydation peut-être décrite comme la transformation du diradical dication en forme diprotonée (figure II.21) ou comme la transformation du

diradical dication $B5^{2(\bullet+)}$ en dication $B5^{2+}$. A priori il est difficile de trancher, et les études spectroélectrochimiques Raman donneront des éléments de réponse.

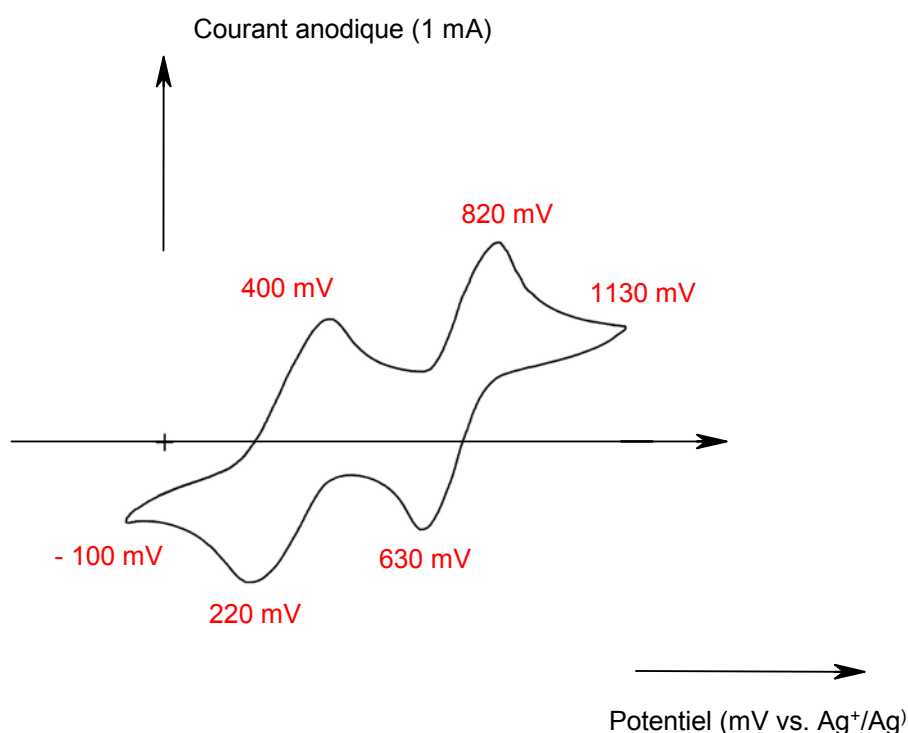


Figure II.19 : cyclovoltammogramme du B5 (10^{-3} M) dans benzonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (10^{-1} M) et du diphényle phosphate ($5 \cdot 10^{-2}$ M) (vitesse de balayage de 50 mV/sec et de - 200 à 1200 mV vs. Ag⁺/Ag).

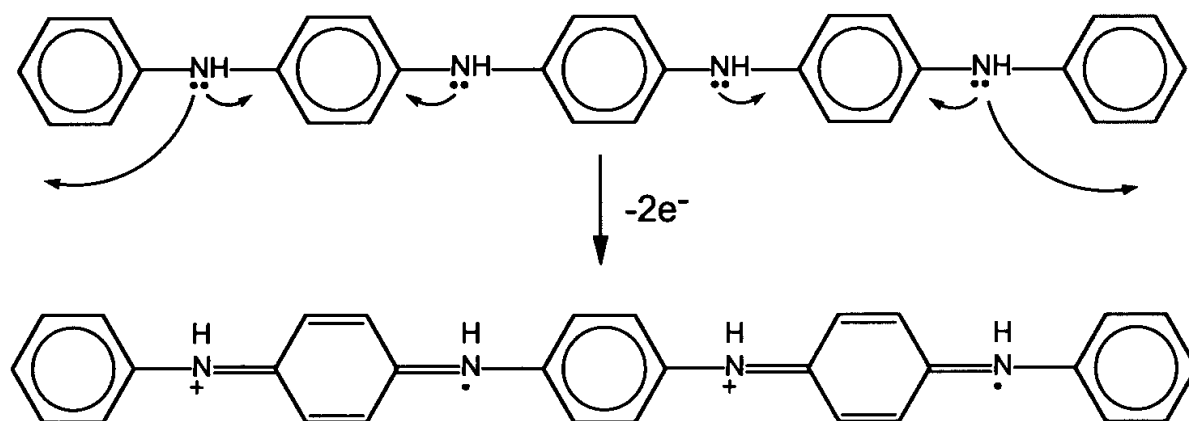


Figure II.20 : Représentation schématique de la conversion du B5 en diradical dication $B5^{2(\bullet+)}$

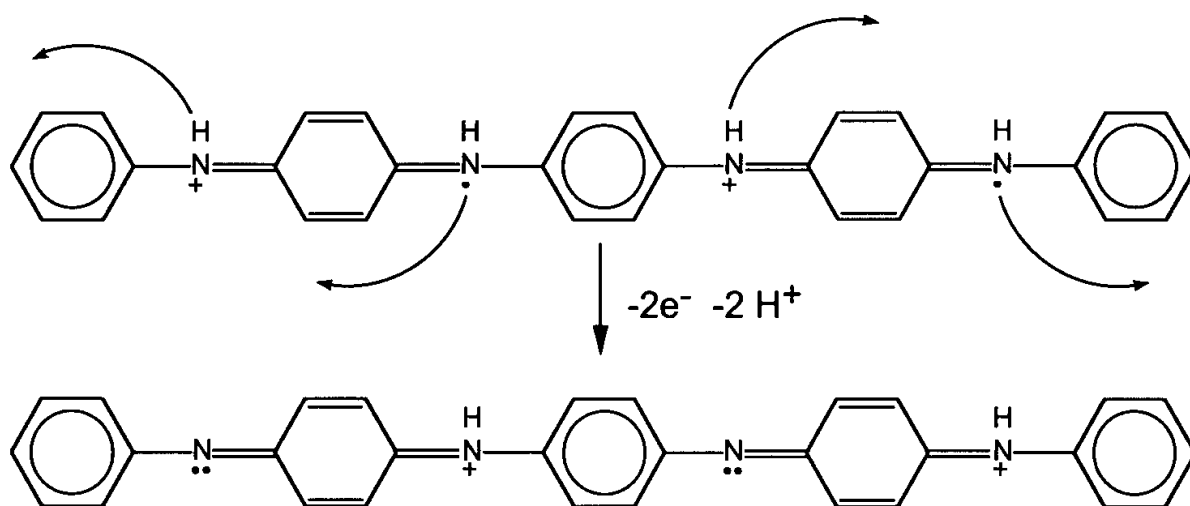


Figure II.21 : Représentation schématique de la conversion du diradical dication $B5^{2\bullet+}$ en forme diprotonée $B5^{2(+)}$

La figure II.22 présente les spectres d'absorption obtenus sur du B5 en milieu aprotique. On constate que le cyclovoltammogramme réalisé en milieu non acidifié comporte trois vagues relativement bien définies.

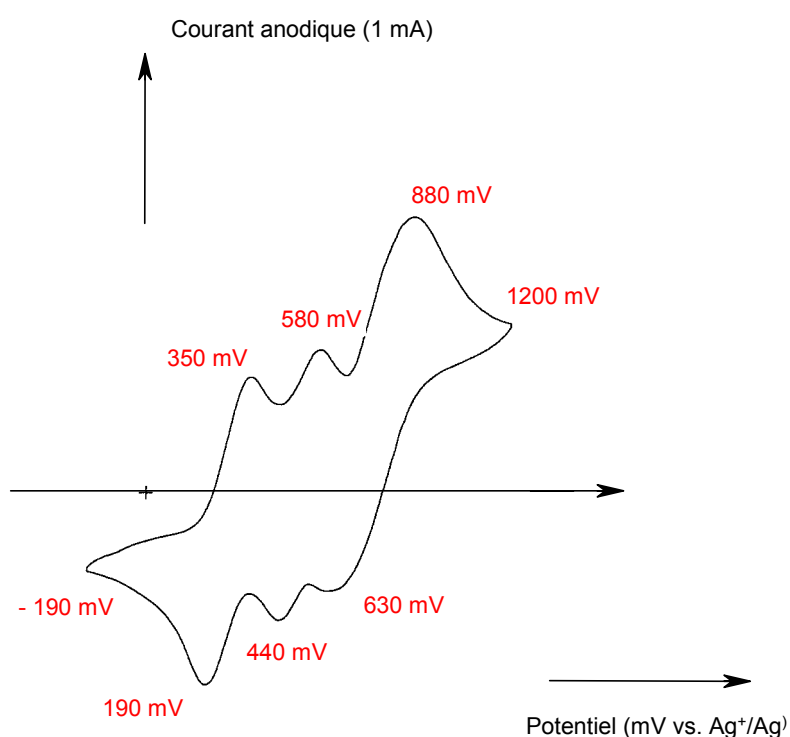
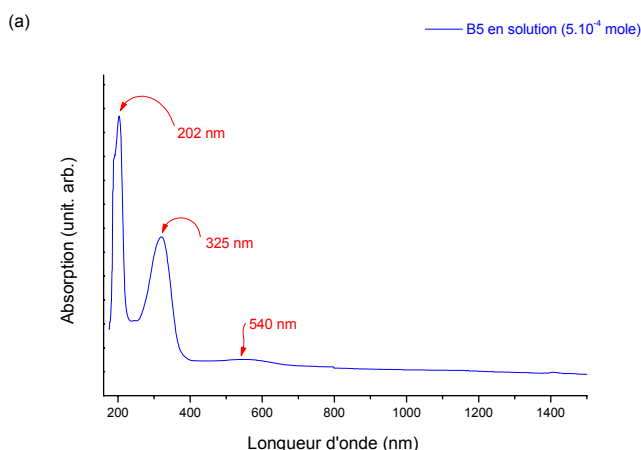


Figure II.22 : cyclovoltammogramme du B5 (10^{-3} M) dans benzonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (10^{-1} M) sans acide (vitesse de balayage de 50 mV/sec et de - 200 à 1200 mV vs. Ag^+/Ag).

Pour interpréter cette bande intermédiaire pointée autour de 580 mV (440 mV en réduction), nous pouvons imaginer deux interprétations : des impuretés dans notre matériaux ou que la création du diradical dication se fait en deux étapes non isoénergétiques. Pour vérifier la qualité du produit nous présentons figure II.23 l'absorption optique du B5. Nous pensons donc qu'en milieu non acidifié, l'arrachement du premier électron se fait à un potentiel légèrement inférieur à celui associé à l'arrachement du second électron lors de la création du diradical dication $B5^{2(\bullet+)}$.



Les figures II. 22 à 24 présentent les spectres d'absorption optique in situ obtenus sur le B5 dans des milieux différents.

Sur les trois séries, avant l'application du potentiel de première vague anodique le spectre d'absorption optique de notre solution légèrement bleutée comprend une absorption intense pointée autour de 300 nm. Cette bande à 300 nm, est due à la transition $\pi-\pi^*$ des cycles aromatiques. L'électrolyte prend, à des potentiels oxydants, une couleur bleue-nuit et les deux absorptions associées à l'espèce radicalaire autour de 427 et 1035 nm croissent, même après le passage de la seconde vague anodique, au détriment de celle située autour de 302 nm.

Il y a ensuite apparition après passage du potentiel de la seconde vague d'oxydation, de bandes dues à la formation d'une éventuelle forme diprotonée du B5. Dans le milieu acide, cette bande est très faible ce qui suggère que l'espèce créée lors de la seconde vague se combine avec le composé parent pour donner naissance à l'espèce radicalaire (processus proposé le B3 figure II.10). Par contre, sans acide, l'apparition des bandes autour de 850 nm est clairement visible, même si prédomine les diradicaux dications dans la solution.

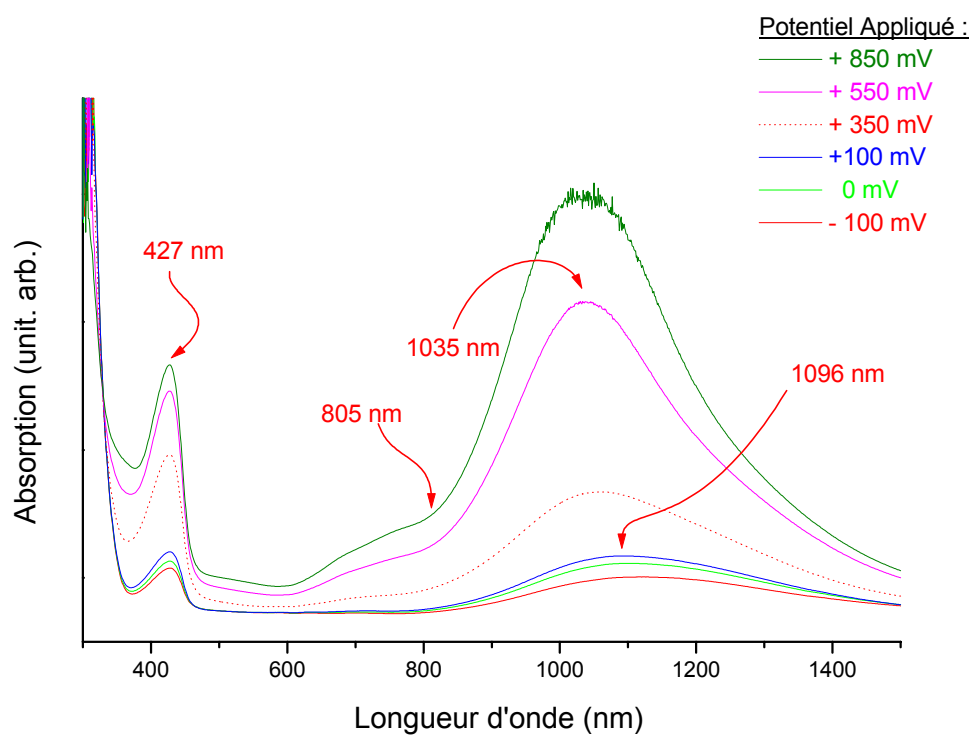


Figure II.22 : Spectre d'absorption optique de B5 dans $TBABF_4$ (10^{-1} M) + Benzonitrile + DPPH (5.10^{-2} M).

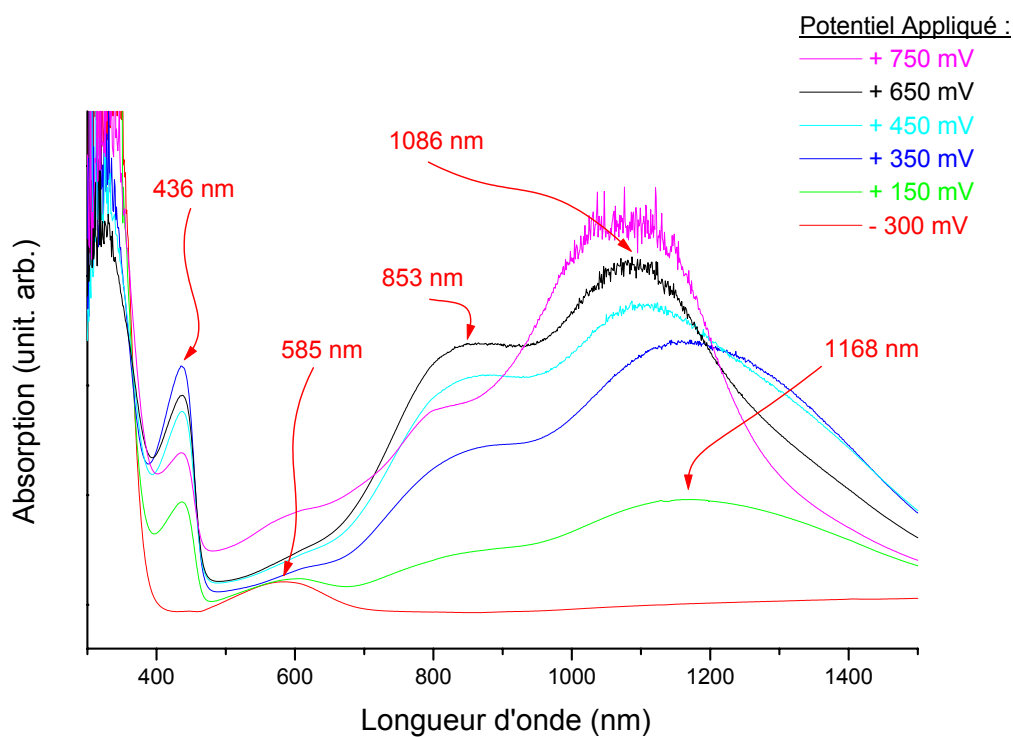


Figure II.23 : Spectre d'absorption optique de B5 dans Tetrabutyl (10^{-1} M) + Benzonitrile sans acide.

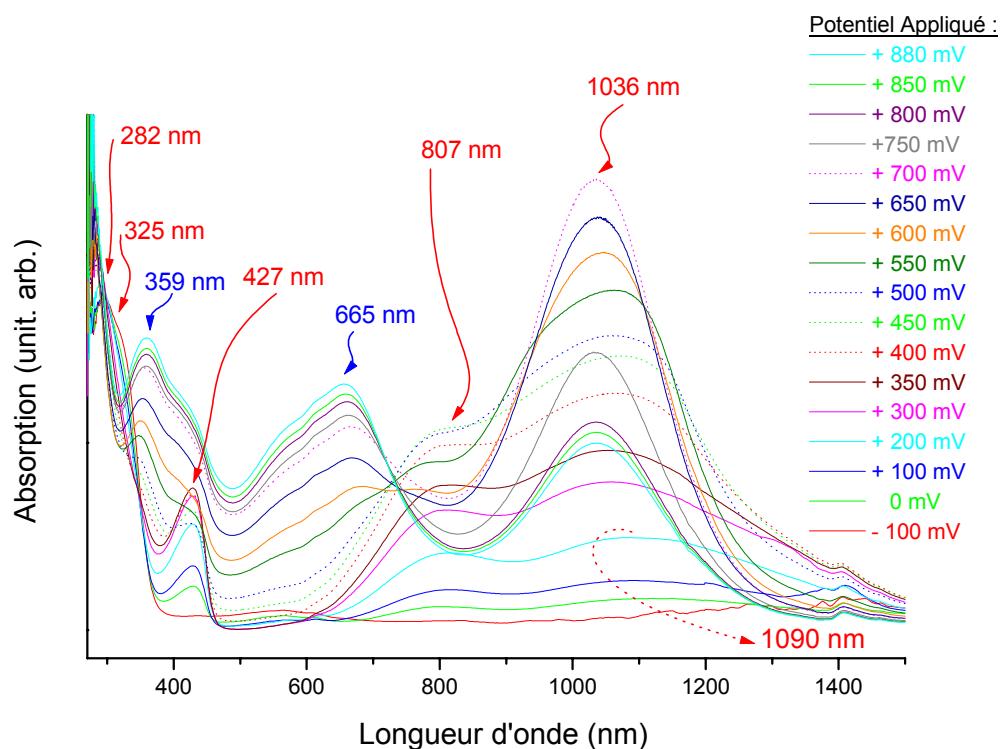


Figure II.24: Spectre d'absorption optique de B5 dans NaClO_4 (10^{-1} M) + Benzonitrile sans acide.

La figure II.24 présente une nouvelle bande intense autour de 665 nm pour des potentiels supérieurs à 500 mV. Cette bande ne correspond pas au B4Q1 ni au B3Q2 créés par d'éventuels effets photochimiques. L'origine de cette bande reste à déterminer. S'agit-il d'une bande associée à d'éventuels produits de dégradation (peu probable à ces potentiels) ou peut-on l'associer à un dication B5^{2+} (figure II.27) qui se stabiliserait dans cet électrolyte ? Nous espérons que la réponse vienne des études Raman résonant mais ce ne sera pas le cas.

Pour tenter de répondre encore plus finement à la question, nous avons placé du B4Q1 dans des milieux plus ou moins acidifiés. Les résultats sont présentés figure II.25.

En accord avec les schémas réactionnels décrits ci-dessous, on observe bien dans un premier temps l'apparition des formes monoprotonées $\text{B5}^{(+)}$ avec une bande pointée à 795 nm (figure II.26) puis pour des concentrations d'acide importantes, l'apparition des diradicaux dications $\text{B5}^{2(\bullet+)}$ à 1047 nm (figure II.27).

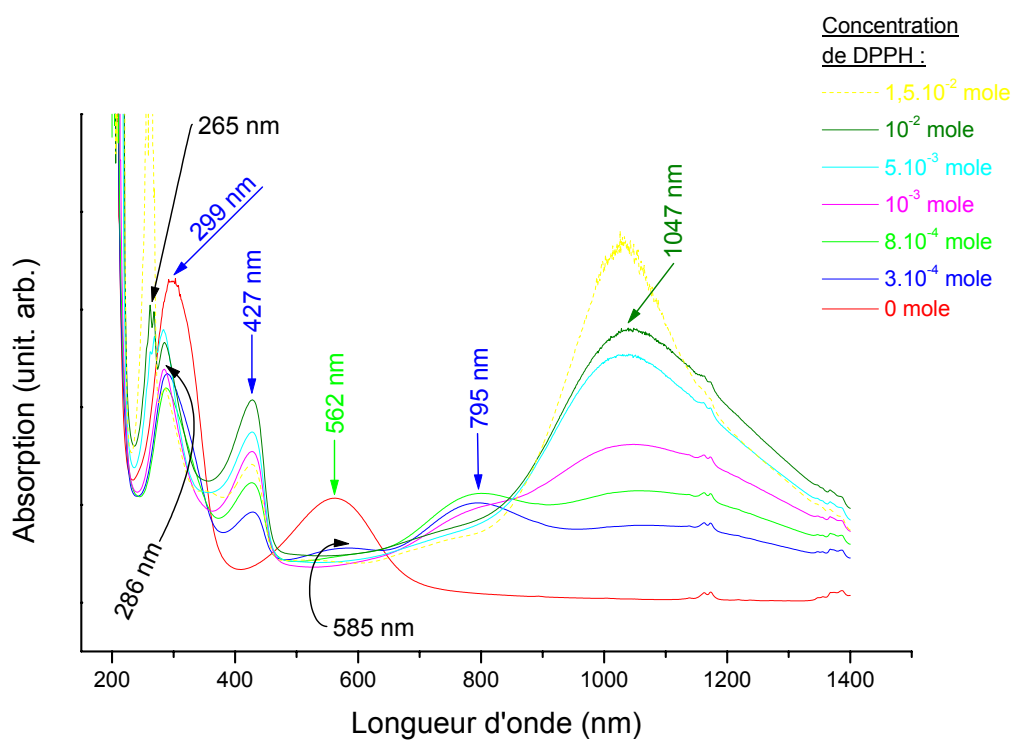


Figure II.25 : spectres d'absorption optique « in-situ » du B4Q1 en fonction des différentes concentrations C d'acide DPPH ajoutées à la solution

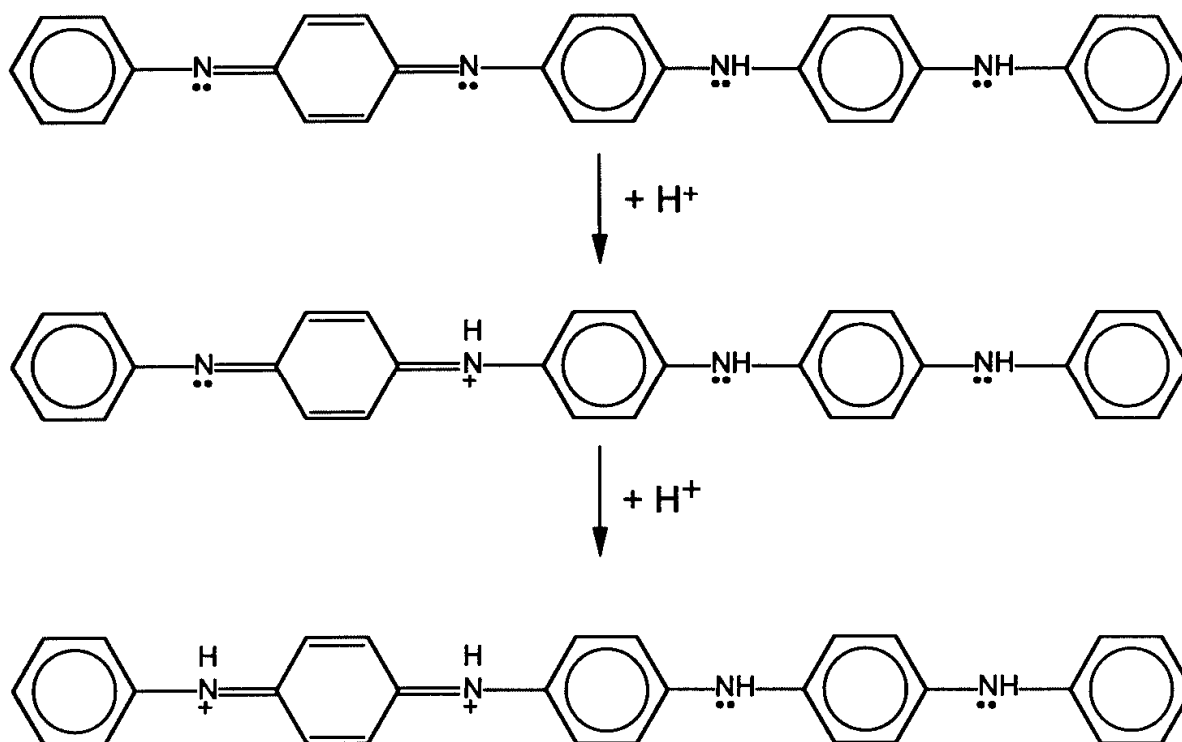


Figure II.26: Représentation schématique de la conversion du B5 en forme monoprotonnée $B5^+$ puis en forme dicationique $B5^{2+}$

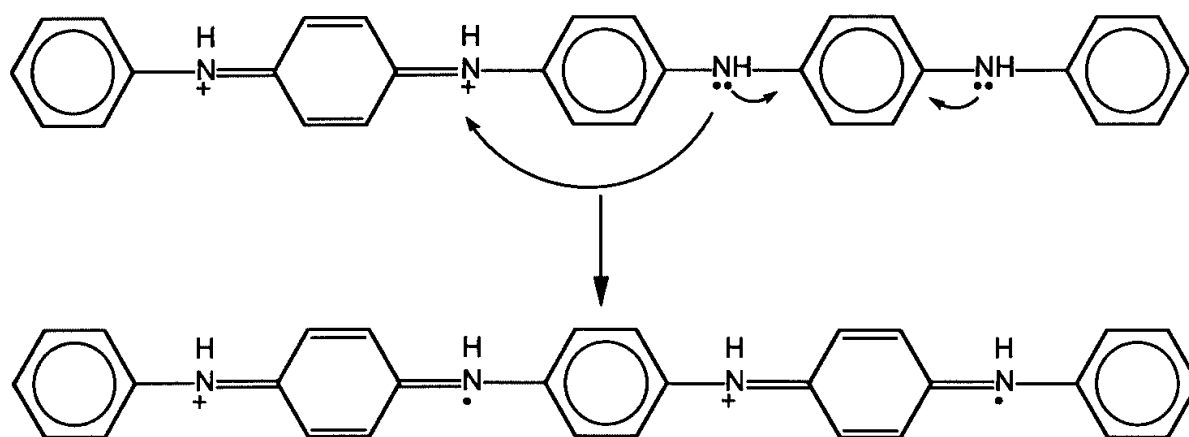


Figure II.27: Représentation schématique de la conversion de la forme dicationique $B5^{2+}$ en diradical dication $B5^{2+•}$

II.7 –CARACTÉRISATION RAMAN DES ESPÈCES CHARGÉES

Une identification des vibrations fondamentales Raman des deux espèces chargées est proposée dans ce chapitre. La synthèse de ces radicaux ainsi que leurs caractéristiques UV-visible ont été explicitées précédemment. Les spectres Raman, de ces échantillons à l'état solide et en solution ont été réalisés dans les zones spectrales $300-1100\text{ cm}^{-1}$ et $1100-1800\text{ cm}^{-1}$.

Les oligomères de la forme protonée des polyanilines ont fait l'objet de peu d'études vibrationnelles. Leurs signatures ont été mises en évidence par quelques groupes. On signalera Y. Furukawa et coll.^[25,26] qui ont reporté le spectre Raman du radical cation du B3. Cette espèce radicalaire a été préparée en ajoutant à une solution de B2Q1 dans du méthanol de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la solution prenne une couleur bleue. Le spectre de notre molécule obtenue par voie électrochimique en milieu acétonitrile est tout à fait similaire à celui reporté par ces derniers. La signature IR du dimère dopé avec de l'iode a également été reportée par K. D. Patel et A. T. Oza^[27].

Les caractéristiques IR du radical dication du B5 obtenu électrochimiquement ont été publiées par L. W. Shacklette et coll.^[28] mais il est malheureusement difficile de différencier les raies du radical dication de celles de l'électrolyte.

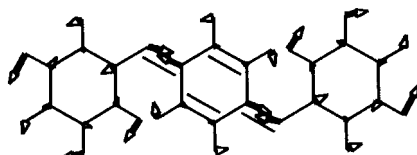
Rappelons que l'étude vibrationnelle des oligomères fournit des informations sur les formes conductrices des polyanilines. En effet, l'introduction dans la matrice du dimère ou du tétramère d'ions tels que le tétrafluoroborate induit sur le squelette des distorsions fortement comparables à celles rencontrées dans la forme polymère.

II.7.1 – Forme semiquinone ou radical cation du B3

Les spectres de diffusion Raman ont été réalisés dans les conditions de résonance afin de tenter d'isoler les raies caractéristiques des espèces chargées. La caractérisation des espèces neutres a déjà été publiée par Marie-Isabelle BOYER^[29] et Murielle COCHET^[30]. Nous ne rappellerons pas ici ces résultats bien connus aujourd'hui sauf pour le B2Q1 figure II.28.

Le comportement vibrationnel du B2Q1 est montré Figure II.28 et présente l'avantage d'avoir des raies caractéristiques des cycles benzénoïde et quinoïde. Ces spectres sont riches en raies. Les bandes pointées à 378, 917 et 1374 cm^{-1} sont caractéristiques de l'acétonitrile.

Le spectre est principalement marqué par une bande intense à 1524 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation C=N comme illustrée sur la figure suivante :



mode d'élongation de la liaison C=N dans B2Q1

Sur les spectres Raman du B2Q1, on observe deux raies intenses et fines pointées à 1623 et 1589 cm^{-1} . Ces bandes sont dues respectivement au mode de déformation des cycles aromatiques et à la vibration d'élongation des liaisons C=C des cycles quinoïdes. L'élongation des liaisons simples C-C des cycles quinoïdes est quant à elle à l'origine d'une bande Raman très peu intense pointée autour de 1415 cm^{-1} .

L'élongation symétrique de la liaison C-N simple fournit une bande pointée autour de 1217 cm^{-1} . L'un des modes de déformation des liaisons C-H les plus intéressants dans cette région est le mode de vibration 9a en notation de Wilson^[29].

L'une des particularités de cette bande est qu'elle traduit fortement la nature du cycle. Ainsi pour les cycles aromatiques, ce mode de vibration donne naissance à une bande intense, fine et stable pointée autour de 1180 cm^{-1} . Sur les spectres Raman du B2Q1, ce mode de déformation se traduit par une bande intense pointée autour de 1170 cm^{-1} .

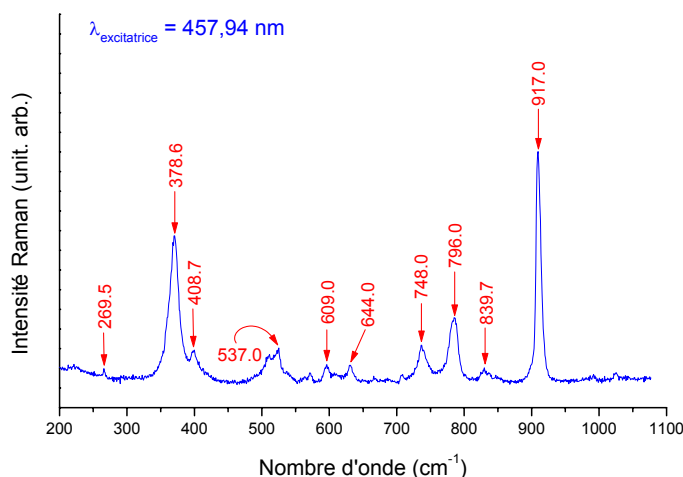
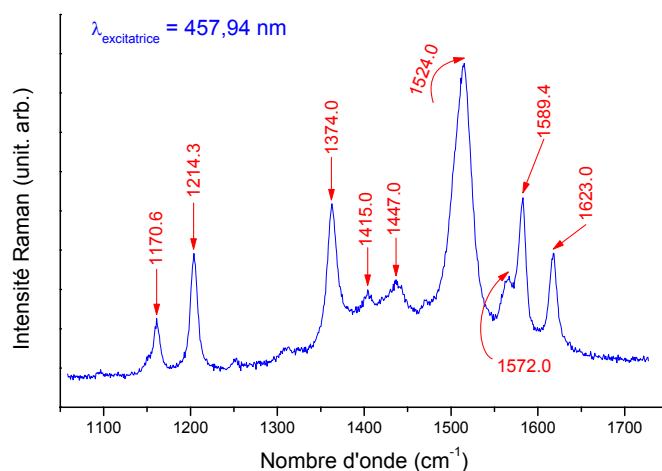


Figure II.28 : Spectres de diffusion Raman du B2Q1 à 457,94 nm à basses et hautes fréquences.



La raie Raman la plus intense dans la zone spectrale inférieure à 1100 cm^{-1} a été pointée à 796 cm^{-1} . Cette raie a été attribuée au mode de respiration des cycles quinoïdes. La raie Raman pointée autour de 840 cm^{-1} , a été attribuée à un mode de déformation du groupement $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ ^[30].

Ces rappels étant faits, nous pouvons regarder les espèces chargées. Comme nous l'avons vu dans le début de ce chapitre, les radicaux cations du dimère peuvent être générés de différentes manières : la voie électrochimique à partir de B3 évidemment mais aussi par couplage en milieu acide de B3 et B2Q1 ou encore par

la protonation du B2Q1. Nous présentons donc ici les spectres Raman de résonance figure II.29, II.30 et II.31 obtenus à 676.4 nm par ces trois méthodes respectivement.

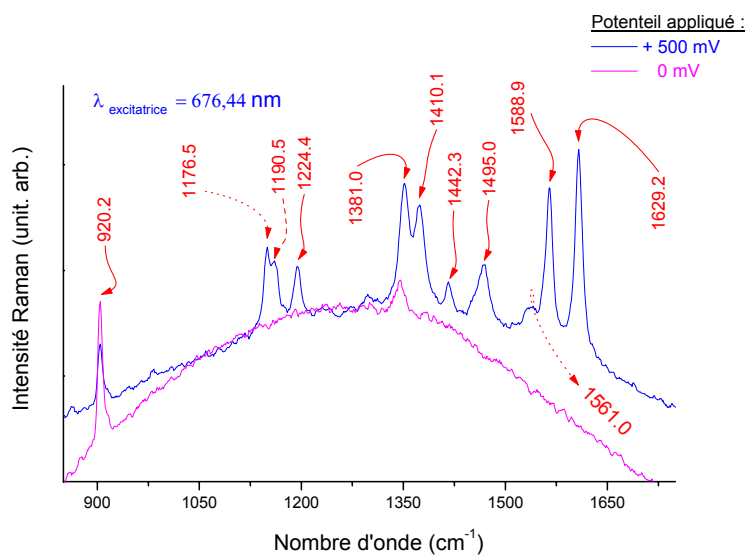


Figure II.29 : Spectres de diffusion Raman du $B3^{\bullet+}$ généré électrochimiquement à partir de B3 en solution dans un milieu non acidifié à 676,44 nm.

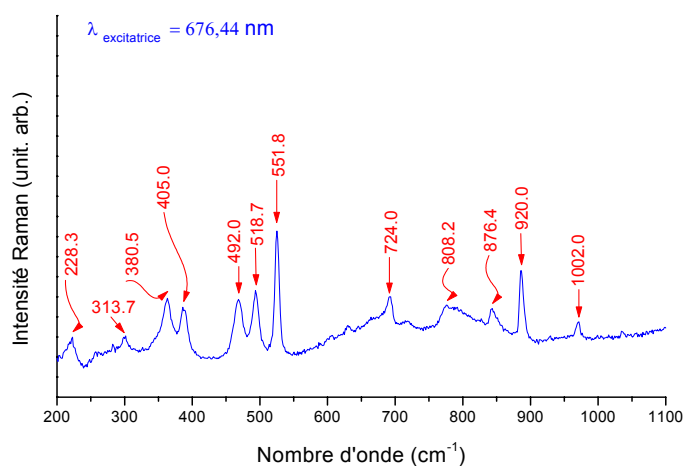
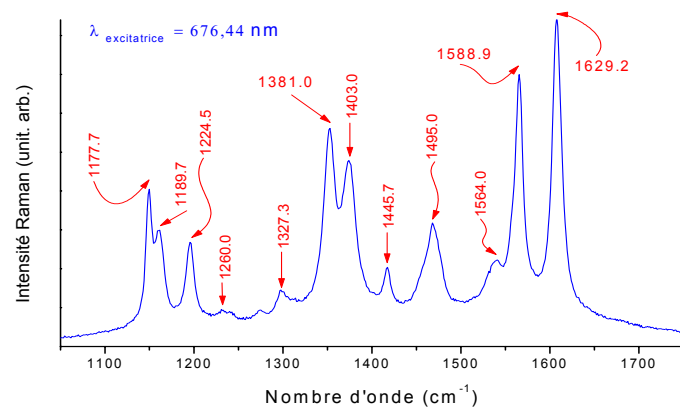


Figure II.30 : Spectres de diffusion Raman des radicaux cations $B3^{\bullet+}$ issus du mélange de B3 et B2Q1 en milieu acide à 676.44 nm.



Les spectres obtenus par les trois voies décrites précédemment sont quasi identiques ce qui est plutôt cohérent. Le radical cation se caractérise par une raie pointée à 1628 cm^{-1} . Ce pic est précédé de bandes d'intensité forte à 1589 cm^{-1} . La raie à 1628 cm^{-1} a été attribuée au mode de vibration d'élongation des liaisons C-C des cycles benzéniques. Le mode d'élongation des liaisons CC du cycle central, a été attribué à la raie pointée à 1589 cm^{-1} . Cette bande est particulièrement exaltée quand l'oligomère est excité avec les longueurs d'onde de 676,4 et 1064 nm.

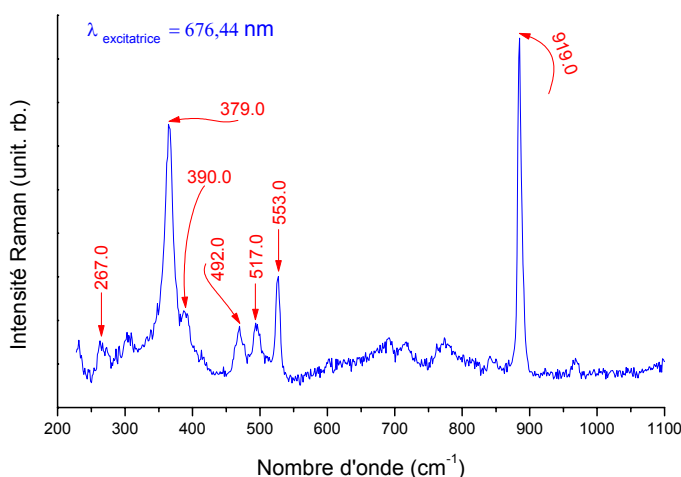
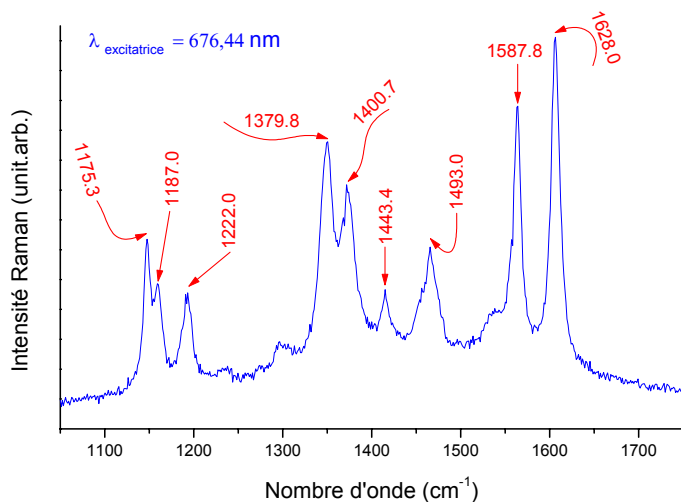


Figure II.31 : Spectres de diffusion Raman des radicaux cations $B3^{\bullet+}$ issus d'une solution de B2Q1 en milieu acide à 676.44 nm.



Le mode de vibration équivalent pour le B2Q1 est à l'origine de la raie pointée à 1587 cm^{-1} , ce qui ne signifie pas pour autant que le cycle central de l'espèce radicalaire du dimère ait un caractère quinoïde. En effet, la raie à 1418 cm^{-1} propre aux élongations des liaisons C-C du B2Q1 est présente ici à 1494 cm^{-1} au lieu

de 1415 cm^{-1} . Le cycle central pourra par conséquent être qualifié de cycle semiquinone.

Dans la famille des polyanilines protonées, l'une des plus intéressantes régions est la zone spectrale $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, siège des modes d'élongation des liaisons CN intermédiaires.

A $676,4\text{ nm}$, le spectre du radical cation électrogénéré présente deux bandes à 1380 et 1400 cm^{-1} . Ces raies ont été attribuées aux modes d'élongation symétrique des liaisons CN intermédiaires entre une simple C-N et une double C=N. Ces deux bandes sont associées soit à la présence dans notre électrolyte de deux isomères, de configurations légèrement différentes, soit à la présence de deux liaisons C-N adjacentes au cycle central dont la nature diffère en solution. Nous penchons pour la première hypothèse compte tenu des résultats présentés chapitre IV sur des spectres du dimère obtenus par évaporation et soumis à des vapeurs d'acide chlorhydrique. Ainsi, la raie à 1380 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'élongation des liaisons C-N de l'isomère trans et celle à 1402 cm^{-1} à la vibration d'élongation de l'isomère cis. Notons qu'il est assez classique que coexistent en solution des isomères de configuration cis et trans ^[31].

Sur le spectre des radicaux une raie pointée autour de 1177 cm^{-1} est observée. Cette bande est suivie d'un épaulement pointé autour de 1190 cm^{-1} . La bande à haute fréquence, également visible dans le bleu, correspond au mode de déformation C-H des cycles ayant conservé un caractère fortement aromatique. La raie à basse fréquence a été attribuée au mode 9a des cycles à caractère semiquinone ^[32-34].

II.7.2 – Forme monoprotinée du B3

Nous avons vu qu'il était possible de générer la forme monoprotinée du B3 par deux voies : une méthode électrochimique à partir du B3 et une méthode chimique à partir du B2Q1.

Les figures II.32 et II.33 présentent les spectres Raman obtenus par la méthode chimique. Les spectres présentent des bandes caractéristiques très proches du spectre de B2Q1. Les principales différences peuvent être reportées :

- Déplacement de la bande associée à l'élongation de valence C=N de 1524 à 1483 cm^{-1}
- Déplacement de la bande associée aux élongations de valence des liaisons C-C du cycle aromatique de 1616 à 1652 cm^{-1}
- Apparition de nombreuses petites bandes à 1567, 1445, 1416, 1326, 1312, 1290, 1259, 1119 cm^{-1}
- Augmentation de l'intensité de la bande pointée à 843 cm^{-1}

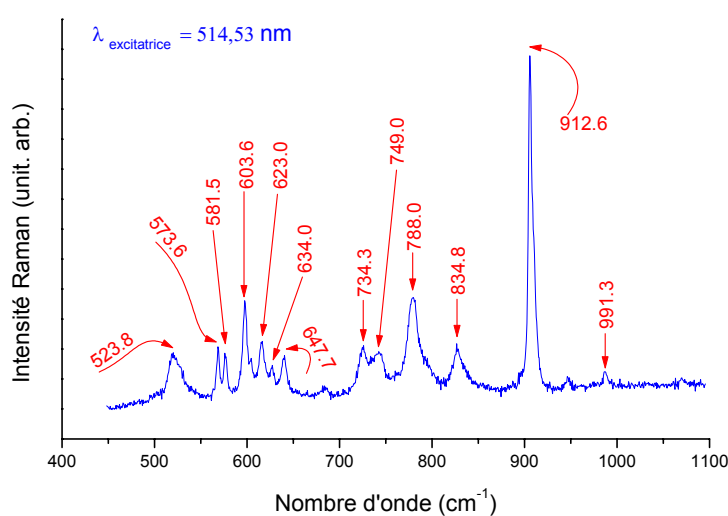


Figure II.32 : Spectres de diffusion Raman des formes monoprotonées $B3^+$ à 514.53 nm à basses fréquences.

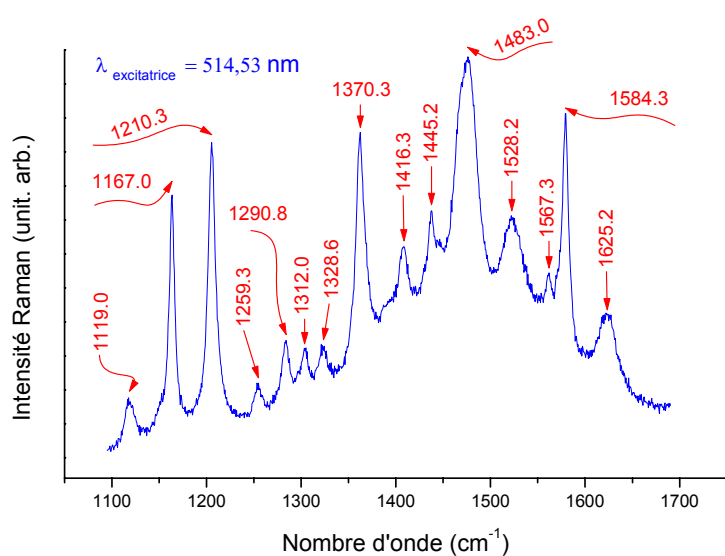


Figure II.33 : Spectres de diffusion Raman des formes monoprotonées $B3^+$ à 514.53 nm à hautes fréquences.

Les spectres obtenus par la méthode électrochimique (figure II.34 et II.35) présentent les mêmes bandes et évolutions caractéristiques. Néanmoins, on trouve une proportion de B2Q1 importante non prévisible et identifiable par la bande à 1527 cm^{-1} . Nous avons émis l'hypothèse que la formation du B2Q1 était liée à des processus photochimiques décrits dans le paragraphe II.4.2.

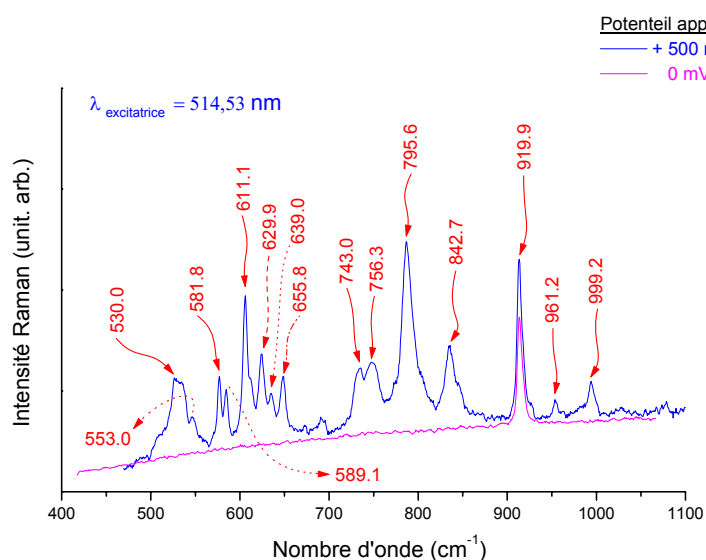


Figure II.34 : Spectres de diffusion Raman des formes monoprotonnées B3^+ à 514.53 nm à basses fréquences.

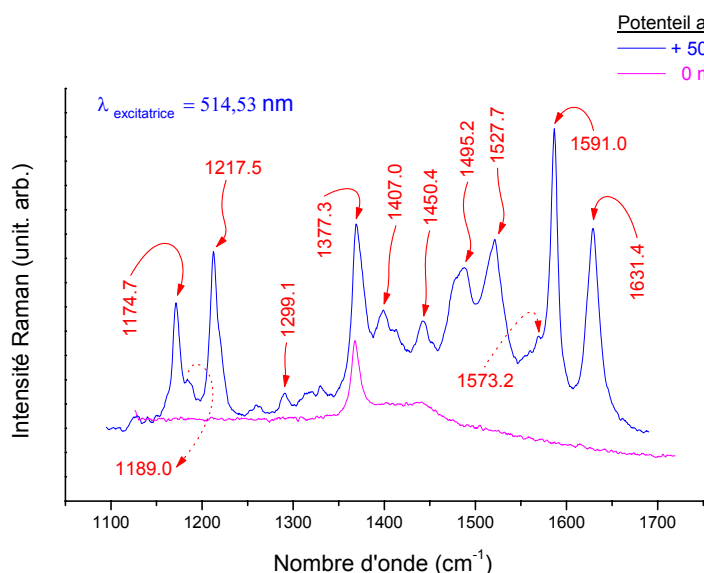


Figure II.35 : Spectres de diffusion Raman des formes monoprotonnées B3^+ à 514.53 nm à hautes fréquences.

Les spectres confirment le fort caractère quinoïde du cycle central du B3 dans sa forme monoprotannée B3^+ . Le déplacement à 1651 cm^{-1} du mode

caractéristique des cycles aromatiques externes indique aussi que les cycles externes sont sensiblement affectés.

L'interprétation des nombreuses petites bandes reste difficile. Des calculs théoriques de champ de forces ou semi-quantiques restent indispensables pour poursuivre nos investigations et feront partie d'un travail à venir.

II.7.3 – Forme semiquinone ou radical cation du B5

Les spectres Raman du diradical dication obtenus électrochimiquement à partir du B5 sont présentés figure II.36.

Le diradical dication se caractérise par une raie intense et fine pointée à 1625 cm^{-1} . Ce pic est précédé par une bande plus faible pointée à 1586 cm^{-1} .

La signature la plus intense du diradical dication du B5 est présente à 1375 cm^{-1} . En effet, Les vibrations d'élongation des liaisons CN intermédiaires engendrent des raies intenses à 1395 , 1375 et 1348 cm^{-1} . Il semblerait que notre solution comprenne au moins trois isomères de configuration. Ces raies ont été attribuées au mode d'élongation symétrique des liaisons $\text{C}=\text{N}^{\bullet+}$ intermédiaires entre la liaison C-N simple et la liaison C=N double. En effet cette bande se situe à mi-chemin des vibrations d'élongation des liaisons CN simples (1222 cm^{-1}) et doubles (1480 cm^{-1}) dans le B4Q1. Le mode d'élongation des liaisons CN est à l'origine de la raie pointée autour de 1222 cm^{-1} . Ce mode d'étirement se situe à la même fréquence dans les dimères réduit et oxydé : il est peu perturbé par la nature du cycle semiquinoïde.

Une raie apparaît également à 1274 cm^{-1} . Cette bande a été attribuée à un mode d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{N}^{\bullet+}$.

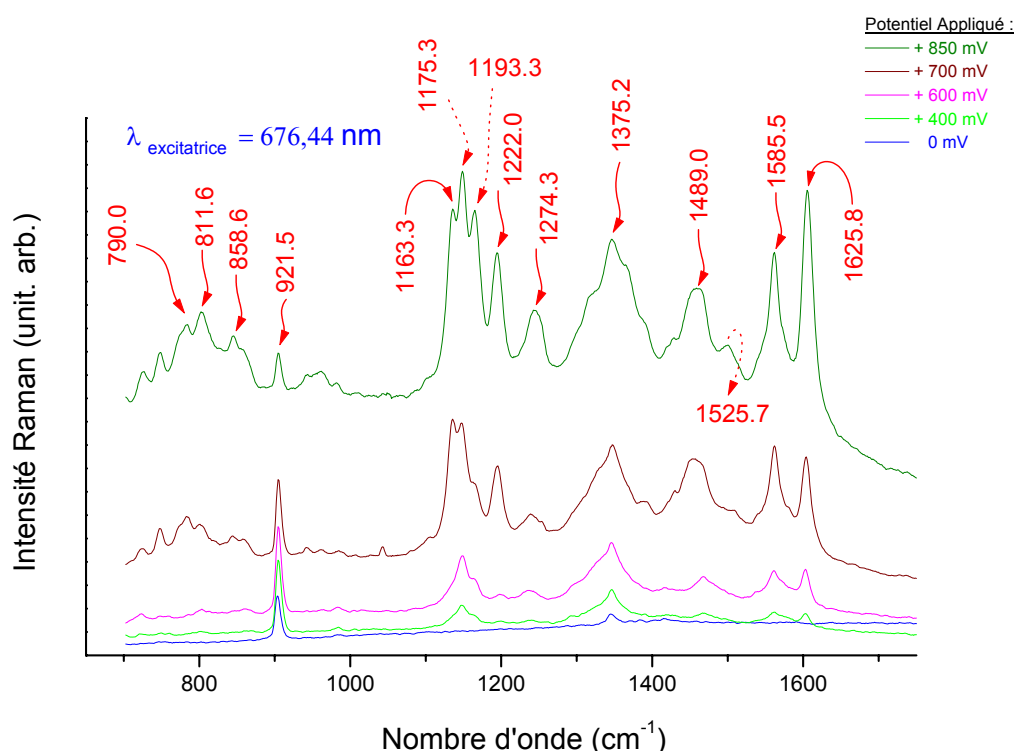


Figure II.36 : spectres de diffusion Raman « in-situ » de B5 (10^{-3} M) dans le benzonitrile + Tetrabutyl (10^{-1} M) + DPPH ($5 \cdot 10^{-2}$ M) à 676,44 nm, à différents potentiels imposés.

Trois raies Raman particulièrement intéressantes sont aussi pointées à 1163, 1175 et 1193 cm^{-1} . Ces trois bandes d'égale intensité ont été attribuées au mode de déformation des liaisons C-H des différents cycles. Elles traduisent là encore au moins trois types de cycle allant du très aromatique au très quinoïde. Comme on peut le voir sur les résultats d'absorption optique, nous avons toujours coexistence dans la solution de plusieurs espèces chargées ($B5^{2(\bullet+)}$, $B5^{2+}$, $B5^{2(+)}...$) ce qui rend très difficile d'extraire le spectre caractéristique de chaque espèce.

Dans la zone des basses fréquences, le spectre du diradical dication du B5 présente un massif de bandes peu résolu. La raie autour de 860 cm^{-1} est probablement due au mélange de deux modes de vibration proche en fréquence, le mode de respiration des cycles à caractère aromatique et le mode de déformation hors plan des liaisons N-H. Le mode de respiration des cycles à caractère semiquinone est quant à lui à l'origine de la raie pointée autour de 811 cm^{-1} .

Sur la figure II.37, nous avons présenté les spectres Raman obtenus à 457,94 nm. Ils sont caractéristiques de cycles très aromatiques, proche des spectres

du B5 neutre et de la leucoéméraldine. Ils sont donc caractéristiques des cycles externes du diradical dication.

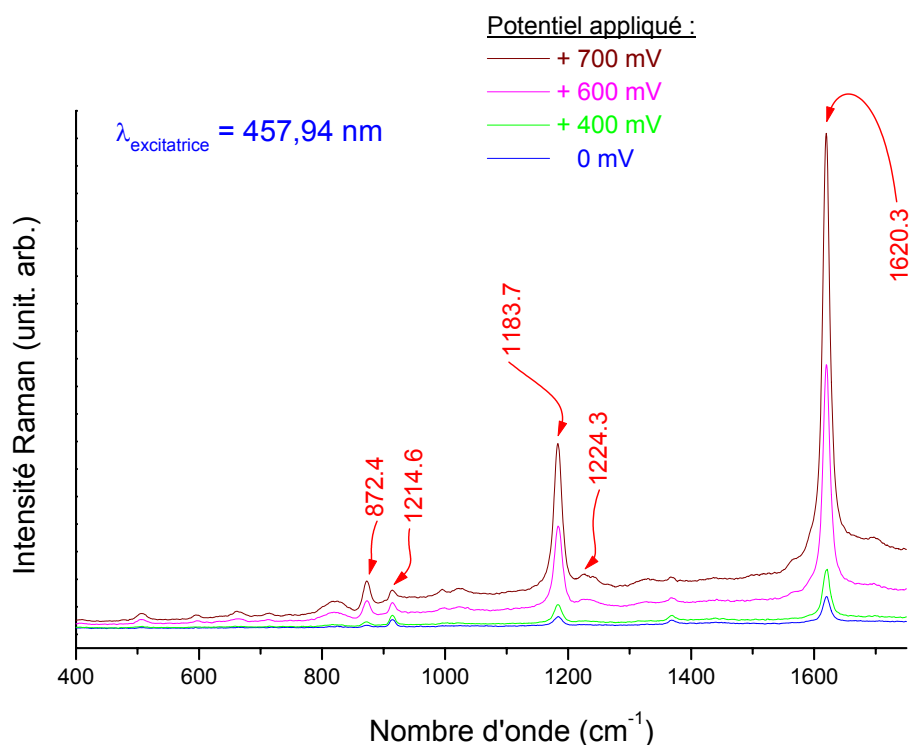


Figure II.37 : spectres de diffusion Raman « in-situ » de B5 (10^{-3} M) dans le benzonitrile + Tetrabutyl (10^{-1} M) à 457,94 nm, à différents potentiels imposés : 0, 400, 600, 650, 700, 750 mV vs. Ag^+/Ag .

On pourra noter que les intensités relatives des bandes à 1625 et 1585 cm^{-1} permutent quand on passe du dimère à la forme tétramère, ce qui suggère que la contribution des cycles ayant un caractère fortement aromatique est plus importante que celle des cycles ayant un caractère semiquinone dans le cas du tétramère.

II.7.4 – Forme diprotonée dans le B5

Dans le tétramère, nous pouvons nous attendre à observer dans un milieu sans acide la forme diprotonée (figure II.23). La figure II.38 présente les spectres obtenus pour différents potentiels imposés à 676.44 nm. Dans ces conditions, le spectre de la forme diprotonée est très proche du spectre de B4Q1 comme la forme

monoprotonée du dimère était proche du B2Q1. Les attributions sont alors les mêmes.

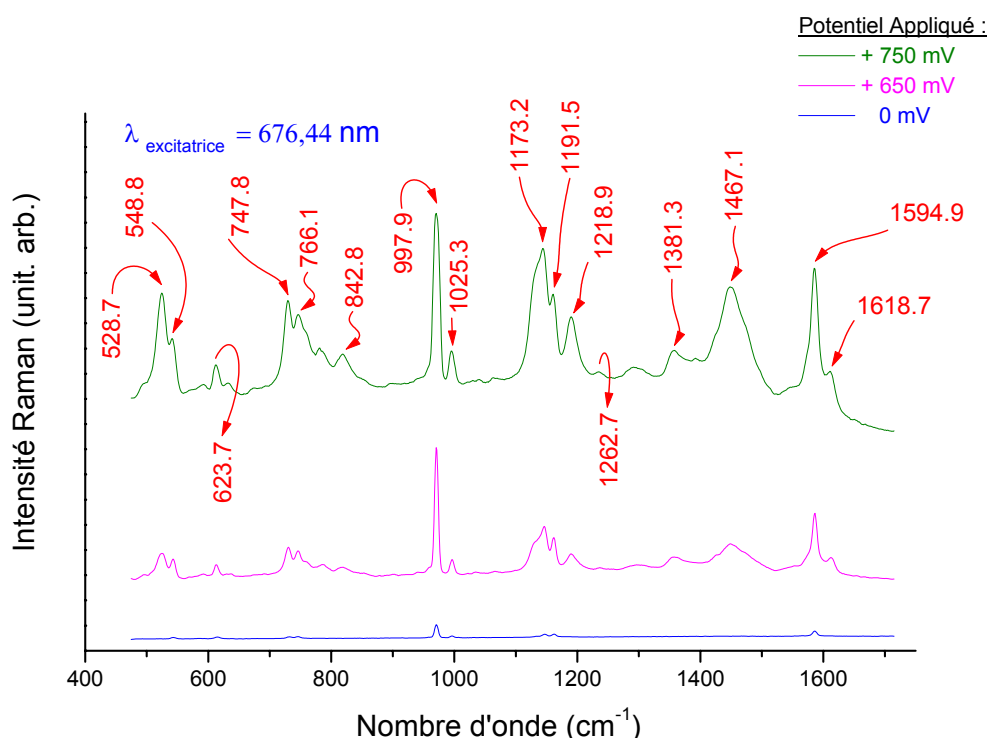


Figure II.38 : spectres de diffusion Raman « in-situ » de B5 (10^{-3} M) dans le benzonitrile + Tetrabutyl (10^{-1} M) à 676,44 nm, à différents potentiels imposés : 0, 400, 600, 650, 700, 750 mV vs. Ag^+/Ag .

Les bandes pointées à 623, 978, 1023, et 1595 cm^{-1} sont ou contiennent une contribution du benzonitrile. Les autres bandes sont attribuées comme suit :

Dans la zone spectrale 1650-1400 cm^{-1} , siège des vibrations d'élongation des liaisons C=C et C-C. Le spectre se caractérise par une large enveloppe située autour de 1600 cm^{-1} . Deux bandes pointées à 1594 et 1618 cm^{-1} émergent de ce massif. Dans celui-ci, coexistent les modes d'élongation des liaisons CC des cycles aromatiques et quinoïdes. La bande à 1618 a été attribuée au mode 8a des cycles aromatiques. La bande à 1594 cm^{-1} a été attribuée à l'élongation C=C du cycle quinoïde. L'élongation des liaisons C-C des cycles quinoïdes est quant à elle à l'origine d'une bande Raman peu intense que nous n'avons pas pu identifier.

Le mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison C=N, se traduit en Raman par une raie intense à 1467 cm^{-1} . Notons que la largeur de cette raie

traduit différentes conformations et la délocalisation des électrons des cycles quinoïdes sur les cycles aromatiques environnants.

L'élongation symétrique de la liaison C-N donne une bande pointée autour de 1218 cm^{-1} . Vers 1180 cm^{-1} se situent principalement les vibrations liées à des déformations du cycle et des liaisons C-H dans le plan de la molécule.

La raie Raman la plus intense sous les 1000 cm^{-1} a été pointée à 748 cm^{-1} . Cette raie a été attribuée au mode de respiration des cycles quinoïdes. Rappelons que le mode équivalent pour les cycles aromatiques donne naissance à une bande située à 880 cm^{-1} .

La raie Raman pointée autour de 844 cm^{-1} , absente des spectres Raman des oligomères réduits, a été attribuée à un mode de déformation du groupement C=N-C.

Nous présentons figure II.39 le spectre du B4Q1 en milieu acide obtenu à 752.5 nm .

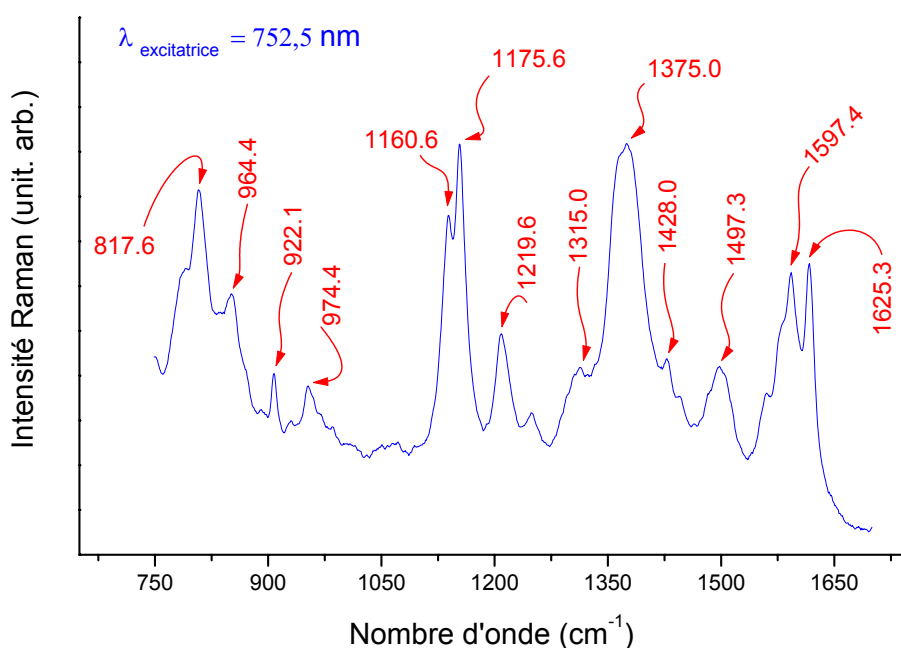


Figure II.39 : spectres de diffusion Raman de poudre de B4Q1 (10^{-3} M) dans l'acétonitrile + DPPH ($8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) à $752,5\text{ nm}$.

Il faut évidemment le relier au spectre d'absorption optique présenté figure II.25. Malgré des conditions de résonance quasi optimale pour observer le dication

$B5^{2+}$, nous observons essentiellement le spectre du diradical dication $B5^{2(\bullet+)}$. Nous en déduisons que le spectre du diradical est beaucoup plus intense que celui du dication et de ce fait il semble très difficile d'isoler le spectre de cette dernière espèce. En effet, il coexiste toujours plusieurs espèces chargées dans la solution. Nous avons néanmoins tenté de regrouper dans le tableau II.1 suivant les bandes caractéristiques de toutes les espèces rencontrées dans ce chapitre.

Tableau II.1 : Fréquences Raman des formes semiquinones des oligomères sels de la polyaniline.

$B3^{+\circ}$ (trans) exp.	$B5^{2(+\circ)}$ exp.	Proposition d'attribution
1629	1626	élong. CC (B)
1589	1585	élong. CC (SQ)
1564	1527	élong. CC + déf. C-H (B)
1447		déf. sym. NH
1495	1492	élong CC (SQ)
1381-1403	1395/1375/1347	élong. sym. CN
1260	1274	déf. CH (SQ)
1224	1222	déf. cycle
1178-1189	1163/1175/1193	déf. CH (B)
1002	980	déf. cycle (B)
876	860	X-sensitive (B)
810	811	def. cycle (SQ)

Tableau II.2 : Fréquences expérimentales et attribution des bandes Raman des formes cationique et dicationique du B3 et B5.

$B3^{+}$ Forme monoprotonée	$B5^{2+}$ Forme dicationique	Attribution
1625	1631	élong. C-C du cycle (B)
1584	1591	élong. C-C du cycle (Q)
1567	1573	
1524	1527	élong. C=N (B2Q1 ou B4Q1)
1483	1495	élong. C=N
1445	1450	déf. C-H + élong. C-C (B)
1416	1407	élong. C-C du cycle (Q)
1290	1299	déf. C-H (B)
1259		déf. C-H (Q)
1210	1217	élong. C-N
1167	1174/1189	déf. C-H (B)
1119		déf. C-H (B)
835	842	C-N déf.
788	796	déf. du cycle (Q)
603	611	déf. du cycle (B)

II.8 – CONCLUSION

Après une présentation des processus de synthèse chimique et électrochimique des différentes formes chargées des oligomères de la polyaniline et de leurs caractéristiques UV-visible, les spectres vibrationnels ont été présentés afin de rendre compte des évolutions des configurations électroniques des molécules. En effet, la structure électronique des formes sels d'oligomères constitue l'un des points centraux de ce chapitre.

Lors de l'étude vibrationnelle présentée dans ce chapitre, nous avons montré que les formes sels des oligomères de la forme conductrice des polyanilines comprennent deux types de segments : le segment à caractère fortement quinoïde et le segment à caractère semiquinone (les radicaux cations).

Une attribution des modes de vibration d'oligomères chargés est faite. Ces propositions d'attributions sont en parfait accord avec les intensités relatives des différents modes quand on allonge la molécule. Nos attributions sont également cohérentes avec d'autres travaux réalisés ultérieurement.

Nous avons ainsi déterminé les bandes caractéristiques de chaque espèce. Néanmoins, des calculs théoriques restent à faire pour vraiment interpréter finement toutes les évolutions observées et ainsi interpréter complètement les différentes structures caractérisées dans ce chapitre.

Bibliographie

- [1] S. Stafstrom, B. Sjogren & J. L. Brédas, *Synth. Met.* 1989, 29, E219
- [2] S. Lefrant & J. P. Buisson, *Frontiers of Polymers and Advanced Mater.* 1994, 289
- [3] A. Simonneau, G. Froyer, J. P. Buisson, S. Lefrant, *Synth. Met.* 1997, 84, 627
- [4] S. Krichene, J. P. Buisson & S. Lefrant, *Synth. Met.* 1987, 17, 589
- [5] G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant & D. Fichou, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11399
- [6] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant & A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 1994, 50(17), 12496
- [7] S. Zeraoui, J. P. Buisson, J. Y. Mevellec & S. Lefrant, *Synth. Met.* 1993, 55-57, 487

- [8] G. D'Aprano, M. Leclerc & G. Zotti, *Synth. Met.* 1996, **82**, 59
- [9] F. -L. Lu, F. Wudl, M. Nowak & A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 8311
- [10] M. X. Wan, A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Springer Series in Solid State Sciences, Editors : H. Kuzmany, M. Mehring & S. Roth* 1987, **76**, 216
- [11] P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, J. J. Verbist & D. Gonbeau, *J. Chem. Phys.* 1990, **92**(4), 2187
- [12] J. Libert, J. L. Brédas & A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 1995, **51**, 5711
- [13] C. H. Choi & M. Kertesz, *Macromol.* 1997, **30**, 260
- [14] M. I. Boyer, C. H. Choi, M. Kertesz, M. Cochet, S. Quillard, S. Lefrant & G. Louarn, *Proceeding de Synth. Met.* 1998
- [15] F. Negri & M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**(4), 2571
- [16] T. Moll & J. Heinze, *Synth. Met.* 1993, **55-57**, 1521
- [17] P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maeir & M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 10217
- [18] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner & A. -D. Schlüter, *Advanc. Mater.* 1992, **4**, 798
- [19] M. X. Wan, A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Springer Series in Solid State Sciences, Editors : H. Kuzmany, M. Mehring & S. Roth* 1987, **76**, 216
- [20] T. Hagirawa, M. Yamaura & K. Iwata, *Synth. Met.* 1988, **26**, 195
- [21] R. H. Baughman, J. F. Wolf, H. Eckardt & L. W. Shacklette, *Synth. Met.* 1988, **25**, 121
- [22] T. Hjertberg & M. Sandberg, *Synth. Met.* 1987, **21**, 31
- [23] E. Rebourt, J. A. Joule & A. P. Monkman, *Synth. Met.* 1997, **84**, 65
- [24] M. I. Boyer – Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes – 1998
- [25] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima & T. Kawagoe, *Macromol.* 1988, **21**, 1297
- [26] I. Harada, Y. Furukawa & F. Ueda, *Synth. Met.* 1989, **29**, E303
- [27] K. D. Patel & A. T. Oza, *Indian J. Phys.* 1997, **71B**(2), 161
- [28] L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould & R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 1988, **88** (6), 3955
- [29] M. I. Boyer, G. Louarn, E. Rebourt, G. Louarn, J. P. Buisson A. Monkman, S. Lefrant, *J. Chem. Phys B*, **102**, (1998), 7382-7392.
- [30] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, M.I. Boyer, J.P. Buisson, S. Lefrant, *Journal of Raman Spectroscopy* **31**, (2000), 1029-1039.
- [31] E. E. Ernstbrunner, R. B. Girling, W. E. L. Grossman & R. E. Hester, *J. C. S. Faraday II* 1978, **177**

- [32] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J.P. Buisson, S. Lefrant, , *Journal of Raman Spectroscopy*, 31 (2000) 1041-1049.
- [33] M. I. Boyer, G. Louarn, M. Cochet, G. Louarn, S. Lefrant, *Electrochimica Acta*, 44, (1998), 1981-1987.
- [34] M. I. Boyer, S. Quillard, G. Louarn, G. Froyer, S. Lefrant, *J. Chem. Phys B*, 104, (2000), 8952-8961.

CHAPITRE III

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES DES CRISTAUX DE N,N' DIPHÉNYL-1,4 PHÉNYLÈNEDIAMINE (B3)

III.1 – INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons une étude approfondie de l'oligomère à 3 cycles aromatiques de l'aniline, c'est à dire le dimère d'aniline à terminaison phényle. Ce composé a été largement étudié par différents groupes en tant que composé modèle du polymère, le plus court comportant à la fois les cycles terminaux monosubstitués et un cycle central paradisubstitué ^[1-6].

Lors des premiers résultats en diffusion Raman, nous avons noté un spectre différent après sublimation de ce composé ^[7]. Nous avons alors pensé à des changements induits par l'état –cristallisé ou amorphe- des molécules. Des conformations particulières des molécules pouvaient être également à l'origine des ces spectres.

Dans l'objectif de réaliser des couches minces avec ce composé, il nous a semblé important de caractériser leur structure cristalline. En réalité, les dépôts en couches minces de ces oligomères organiques peuvent présenter des texturations ^[8] et il est donc très utile de connaître précisément les caractéristiques structurales de ces mêmes composés à l'état solide, cristallisé ou non.

III.2 – OBTENTION DES CRISTAUX

Le dimère d'aniline à terminaison phényle est commercialisé par différents groupes de l'industrie chimique. Pour ce travail, le B3 a été fourni par Aldrich Co. Il est alors sous forme d'une poudre grise anthracite, très fine.

Nous avons, au préalable, purifié cette poudre par recristallisation en solution dans le toluène. Trois à quatre recristallisations ont conduit à l'obtention de paillettes argentées de type « mica ». A partir de ces paillettes, nous avons réalisé une sublimation de ce composé sous vide secondaire statique à une température de l'ordre de 150 °C.

La recristallisation se produit alors à deux endroits du tube et nous obtenons deux types de cristaux. Un tel polymorphisme est relativement courant dans ces matériaux organiques ^[9-11].

Les deux cristaux sont transparents. L'un présente une forme plutôt lamellaire, l'autre plutôt tridimensionnelle. Dans les deux cas, de petits monocristaux ont été sélectionnés pour la diffraction des Rayons X. Leur dimension était de l'ordre de quelques dixièmes de mm.

III.3 – CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'étude structurale suivante porte sur les deux cristaux de B3 obtenus après sublimation sous vide.

Ce travail fait suite aux résultats du dernier chapitre de thèse de Marie Isabelle Boyer ^[12]. Marie Boyer avait présenté une caractérisation par diffraction des RX du B3 recristallisé dans le toluène. L'affinement de cette structure avait été réalisé et les paramètres cristallographiques obtenus correspondaient à ceux rapportés dans la littérature par Potev'eva et al ^[13].

Le diagramme de diffraction d'un des cristaux est aussi présenté dans la thèse de M. Boyer mais la structure complète du composé n'avait pas pu être résolue.

III.3.1 – Dispositif expérimental

Les cristaux choisis pour la diffraction ont été collés sur de petits capillaires.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre IPDS STOE (λ Mo K-L2,3 = 0,71069 Å) à T=150K. La réduction des données, les corrections de Lorentz et de polarisation et l'optimisation de la taille du cristal sur la base de réflexions équivalentes ont été réalisées avec des logiciels STOE (respectivement Integrate et X-shape). Les corrections d'absorption (analytique par intégration Gaussienne) et les traitements ultérieurs ont été accomplis avec le "programme Jana98".

III.3.2 – Structure des cristaux

Les deux cristaux ont respectivement des structures orthorhombique et triclinique. Dans la suite ils seront distingués de la manière suivante : B3 ortho et B3 triclinique.

❖ B3 orthorhombique

Cette structure est également celle de la poudre recristallisée en solution. Il s'agit donc, comme mentionné plus haut, de la forme déjà connue et publiée en 1976 ^[13]. Nous avons retrouvé et affiné cette structure sur les cristaux à forme lamellaire.

Le groupe d'espace est Pmmm, et les quatre molécules de B3 présentes dans la maille sont toutes équivalentes. Les paramètres de mailles sont :

$$a = 25,702 \text{ \AA} ; b = 7,494 \text{ \AA} ; c = 6,969 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

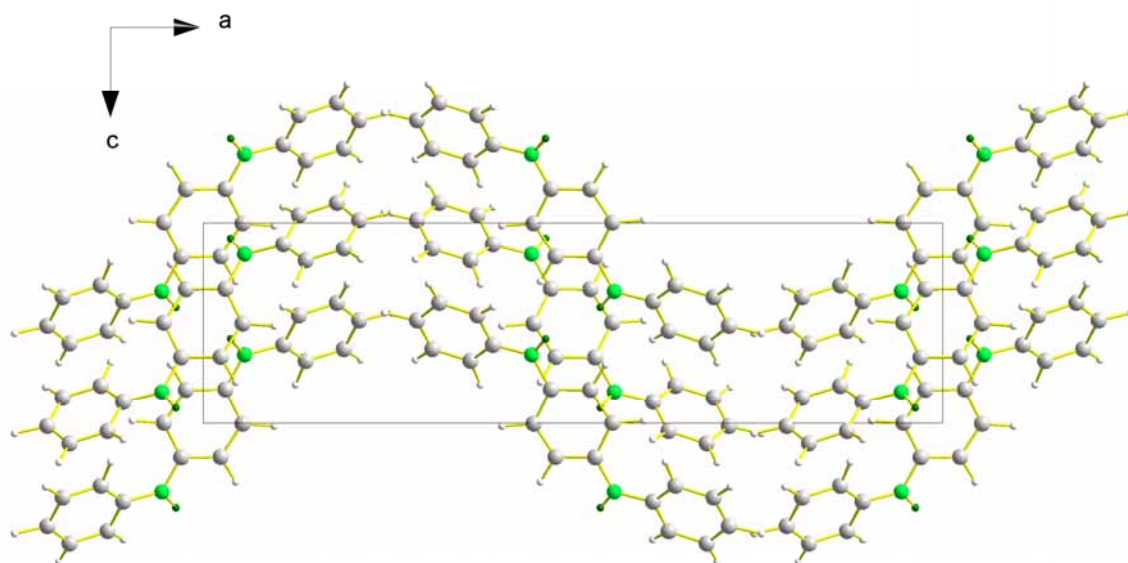


Figure III.1 : structure orthorhombique du B3

La figure III.1 présente une vue selon *b* de cette structure. On peut remarquer que les molécules sont disposées en couches successives selon l'axe *a*

de la maille. Dans une couche, les molécules sont toutes alignées et font un angle de l'ordre de 33° avec l'axe a. Un même alignement est observé dans la couche voisine mais avec un angle opposé (-33°). La structure présente donc une succession de « strates » dans lesquelles les molécules sont alignées. Un dessin schématisé (figure III.2) de la maille avec plusieurs molécules symbolisées par des bâtons permet de mieux visualiser ces considérations.

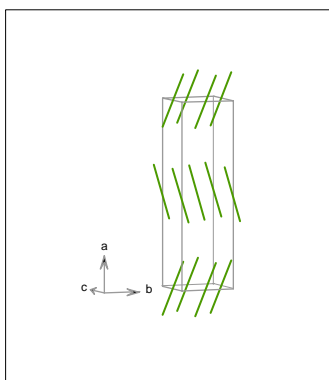
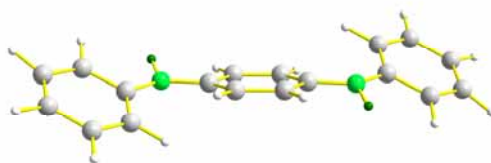


Figure III.2 : schéma simplifié de la structure orthorhombique du B3

Dans ce cristal, toutes les molécules de dimère sont superposables. Très grossièrement, on peut les décrire comme non planes et possédant un angle dièdre d'environ 30° entre cycles adjacents et un angle CNC de l'ordre de 130° :



❖ B3 triclinique

La structure triclinique a été mise en évidence au laboratoire et publiée dans Acta Crystallographica ^[14]. Son groupe d'espace est $P\bar{1}$ et 2 molécules non équivalentes sont présentes dans la maille élémentaire. Les paramètres cristallographiques sont les suivants :

$$a = 7,911 \text{ \AA} ; b = 8,984 \text{ \AA} ; c = 11,133 \text{ \AA} ;$$

$$\alpha = 108,56^\circ ; \beta = 94,60^\circ ; \gamma = 112,38^\circ$$

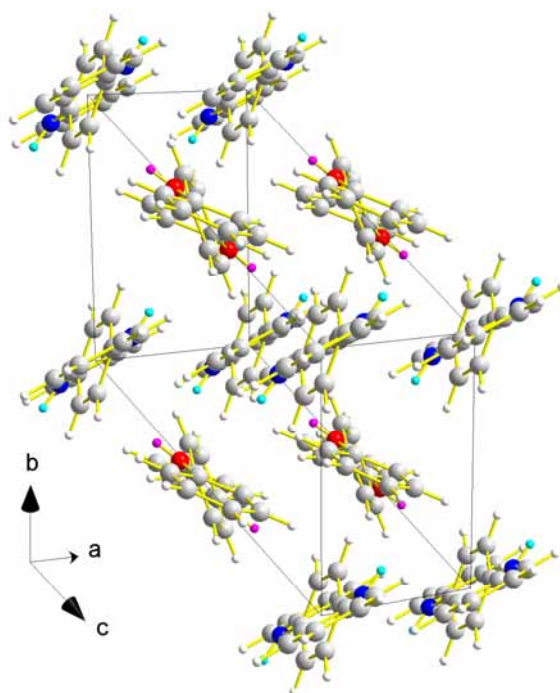


Figure III.3 : structure triclinique du B3

Cette structure triclinique du B3 est présentée sur la figure 3. Les deux types de molécules sont différenciés par les couleurs des azotes (bleu et rouge). Dans la suite nous nommerons T1 la molécule bleue et T2 la rouge. Le schéma simplifié de la figure 4 permet de montrer que les molécules sont toutes alignées selon un même axe.

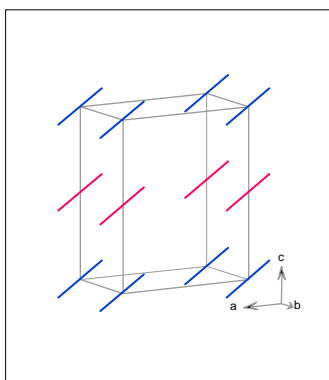
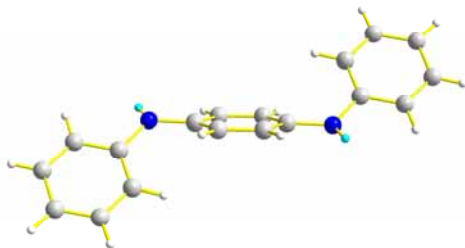
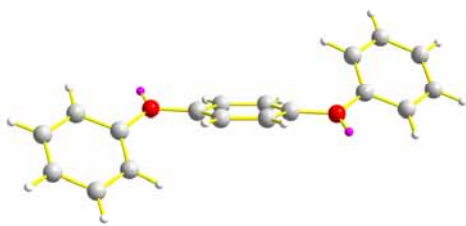


Figure III.4 : schéma simplifié de la structure triclinique

A titre de comparaison avec la molécule du cristal orthorhombique les angles dièdres entre cycles adjacents sont de l'ordre de 46° et l'angle CNC de 126° pour ces deux molécules :

Molécule T1	Molécule T2
	

III.4 – GÉOMÉTRIE DES ISOMÈRES DANS LES CRISTAUX

Nous avons noté que les 2 types de cristaux présentaient deux signatures Raman et infrarouge différentes. Les déplacements en fréquences de certaines bandes peuvent être dus à l'arrangement cristallin mais également aux différentes géométries des molécules elles-mêmes au sein de la structure. Nous avons donc étudié de manière fine la géométrie de ces trois molécules : celle de l'orthorhombique et les deux du triclinique.

Nous parlerons donc d'*isomères de conformation*.

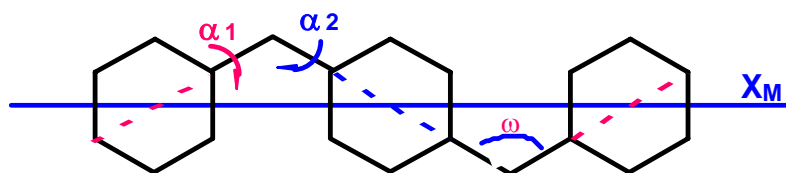
Ces géométries sont définies par les distances inter atomiques et par les angles de torsion éventuels. Sur la base des affinements structuraux il est apparu que les distances inter atomiques présentaient très peu de différences d'un isomère à l'autre. Les valeurs typiques obtenues pour les liaisons chimiques dans la molécule de B3 sont :

$$CC = 1.39 \text{ \AA} ; CH = 0.96 \text{ \AA} ; CN = 1.40 \text{ \AA} ; NH = 0.84 \text{ \AA}$$

Les différences notables concernent les paramètres angulaires tels que l'angle CNC de l'inter cycle et les angles de torsion des cycles. Nous avons cherché les paramètres les plus pertinents, mais aussi les plus simples, pour décrire et distinguer au mieux ces isomères. Deux considérations peuvent préalablement être mentionnées :

- ❖ il existe pour chaque molécule un « plan médian » qui contient les 2 groupements CNC, ainsi que les axes des cycles. Ce plan est quasi parfait structurellement à moins de 3° près. La plupart des calculs de chimie quantique prédisent l'existence de ce plan médian ^[15-19]. Expérimentalement, il a également été mis en évidence dans le cristal de tétramère de l'aniline à terminaison phényle (B5).
- ❖ le second point important est la présence d'un axe moléculaire principal X_M passant par le centre des 3 cycles aromatiques.

Finalement, la géométrie, et plus spécifiquement la torsion de chaque isomère, est décrite par 4 angles principaux illustrés sur la figure suivante



où

ω = angle CNC

α_1 = angle dièdre entre le plan des cycles externes et le plan médian

α_2 = angle dièdre entre le plan du cycle interne et le plan médian

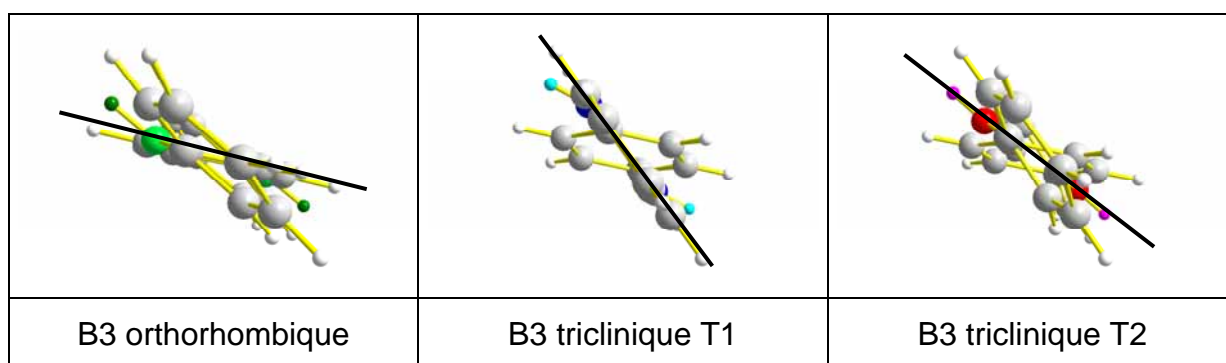
θ : angle entre la liaison NH et le plan médian (non dessiné)

L'ensemble de ces paramètres pour les trois isomères est regroupé dans le tableau suivant :

	ω	α_1	α_2	Angle dièdre	θ
B3 ortho	128.8°	31°	0°	31°	22.6°
B3 triclinique « T1 »	126.1°	0°	46°	46°	25°
B3 triclinique « T2 »	127.3°	26.5°	27°	46°	5.5°

Dans ce tableau sont aussi reportés les angles dièdres entre cycles ; ce paramètre est en effet souvent choisi dans la littérature pour décrire la torsion des

cycles ^[15-19]. Toutefois, il faut remarquer qu'une même valeur d'angle dièdre (cas des 2 molécules du triclinique) cache parfois des conformations notablement différentes. Ainsi, dans la molécule T1 dans la structure triclinique cet angle (46°) n'est dû qu'à la torsion du cycle central de 46°. Dans l'autre isomère, ce même angle dièdre résulte des torsions combinée et opposée de même valeur $\approx 27^\circ$ des cycles externes et interne par rapport au plan médian. Les différences de conformation apparaissent plus clairement lorsqu'on représente les molécules selon leurs axes moléculaires X_M comme sur la figure suivante (le trait noir symbolise le plan médian):



Sur la base de ces résultats structuraux et conformationnels, l'interprétation des spectres Raman et infrarouge a pu être facilitée et affinée.

III.5 – PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

III.5.1 – Absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus en broyant les cristaux dans KBr et en réalisant les mesures par transmission à travers une pastille.

Les résultats sont présentés sur la figure III.5. Plusieurs différences sont notées. En particulier, comme attendu, la vibration d'élongation NH donne une contribution dans le B3 orthorhombique (un seul isomère) et deux contributions dans le triclinique (deux isomères). Par ailleurs, les positions différentes de ce mode sont liées aux conformations et plus particulièrement à l'angle entre la liaison NH et le plan médian. Ainsi, il est pointé à 3391 cm^{-1} dans le B3 ortho ($22,6^\circ$), 3382 cm^{-1} dans la molécule T1 (25°) et 3401 cm^{-1} dans T2 ($5,5^\circ$).

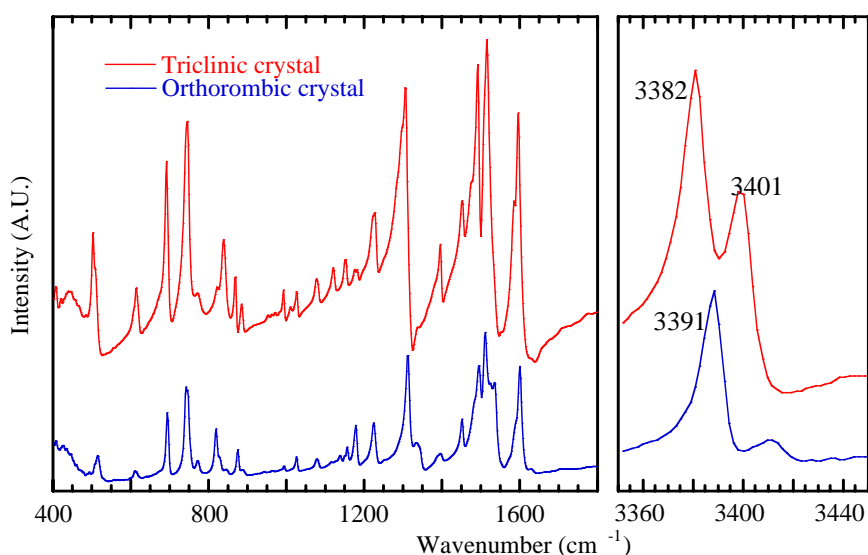


figure 5 : spectres d'absorption infrarouge des cristaux de B3

III.5.2 – Diffusion Raman

Les spectres Raman (figure III.6) ont été réalisés à $\lambda = 514$ nm et les fréquences expérimentales sont listées dans le tableau 1. Plusieurs différences sont notées entre les trois isomères.

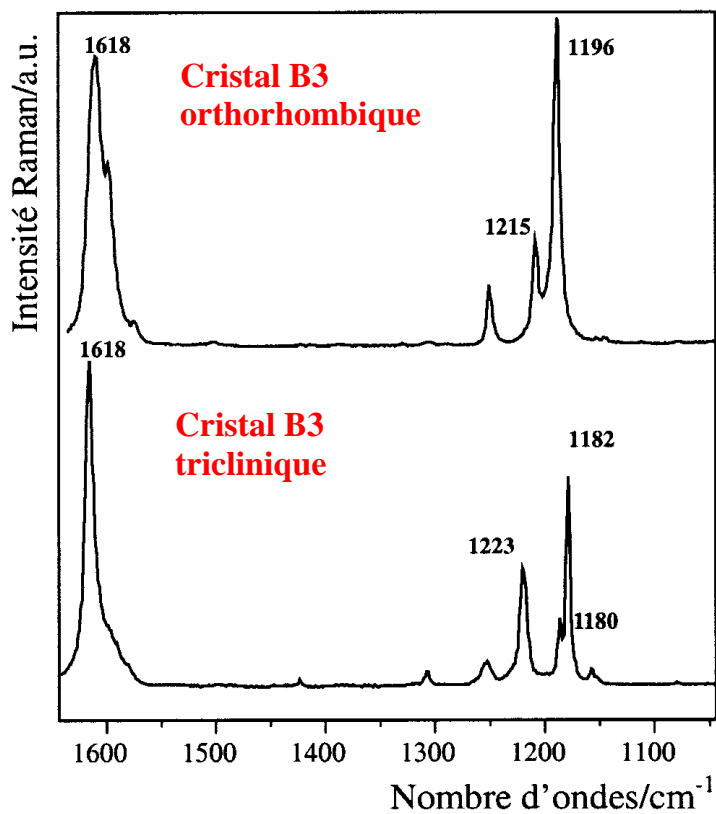


Figure III.6 : spectres Raman des cristaux de B3

Tableau III.1 : fréquences expérimentales Raman des trois isomères du B3

Cristal triclinique		Cristal orthorhombique	Attributions
T ₂	T ₁	O	
3401	3382	3391	Elong. N-H
3057	3054	3069	Elong. C-H
3078	3081	3060	Elong. C-H
3073	3073	-	Elong. C-H
3063	3063	3058	Elong. C-H
-	-	3055	Elong. C-H
-	-	3049	Elong. C-H
3043	3040	3045	Elong. C-H
1618	1618	1618	Elong. C-C; dp; v8a
1600	1600	1605	Elong. C-C; dp; v8a
1590	1593	1594	Elong. C-C; dp; v8b
1582	1584	1582	Elong. C-C; dp; v8b
1500	1502	1510	Déf. N-H; dp
1490	1488	1498	Déf cycle Benz.; dp; v19a
1426	1424	1430	Déf cycle Benz.; dp; v19b
1326	1321	1334	Déf. C-H ; dp; v3
1310	1310	1312	Déf. C-H ; dp; v3
1296	1293	1295	Elong. C-C; dp; v14
1257	1255	1257	Elong. C-N; dp
1223	1221	1215	Elong. C-N; dp
1182	1190	1196	Déf. C-H ; dp; v9a
1176	1176	1180	Déf. C-H ; dp; v9a
1155	1160	1150	Déf. C-H ; dp; v15
1082	1082	1084	Déf. C-H; dp; v18b+v15
1029	1033	1031	Déf. C-H ; dp; v18a
-	-	1008	Elong. C-C; dp; v1+v12
995	995	996	Elong. C-C; dp; v1+v12

Les changements significatifs dans les positions des bandes sont principalement dus à deux types d'interaction : intermoléculaire (arrangement cristallin) et intramoléculaire (géométrie des isomères). Dans ce travail, nous nous sommes plutôt intéressés aux effets de conformation. Les principaux déplacements en fréquences des modes de même origine sont observés pour :

⇒ le mode d'élongation en phase CNC :

❖ 1215 cm⁻¹ dans l'orthorhombique

❖ 1223 cm⁻¹ pour T1 et 1221 cm⁻¹ pour T2 dans le triclinique

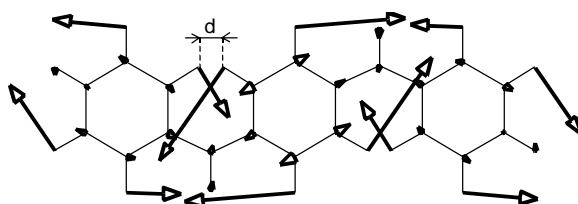
Ce mode est influencé par l'angle CNC qui vaut 128,8° dans le B3 orthorhombique, 126,1° dans T1 et 127,3° dans T2.

⇒ le mode de déformation CH (« 9a » en notation de Wilson ^[20]) en phase sur les trois cycles.

❖ 1196 cm^{-1} dans l'orthorhombique

❖ 1190 cm^{-1} dans T1 et 1182 cm^{-1} dans T2

La forme de ce mode montre qu'il est très sensible à l'encombrement stérique entre cycles adjacents, donc très dépendant de la torsion.



Plus l'angle dièdre est faible, plus l'encombrement est important et plus le mode est haut en fréquence. On peut comparer la distance d pour les différents isomères et on obtient : 1,97 Å pour B3 ortho, 2,27 Å pour T1 et 2,38 Å pour T2.

Sur les spectres du B3 en solution dans diméthylformamide DMF ou acétonitrile (ACN) (figure III.7), on note que ce même mode est présent à 1181 cm^{-1} ou 1180 cm^{-1} respectivement. En solution, on peut admettre que la torsion moléculaire soit libérée des contraintes liées au cristal pour ne subir que celles, beaucoup plus faibles, liées à d'éventuelles interactions avec le solvant.

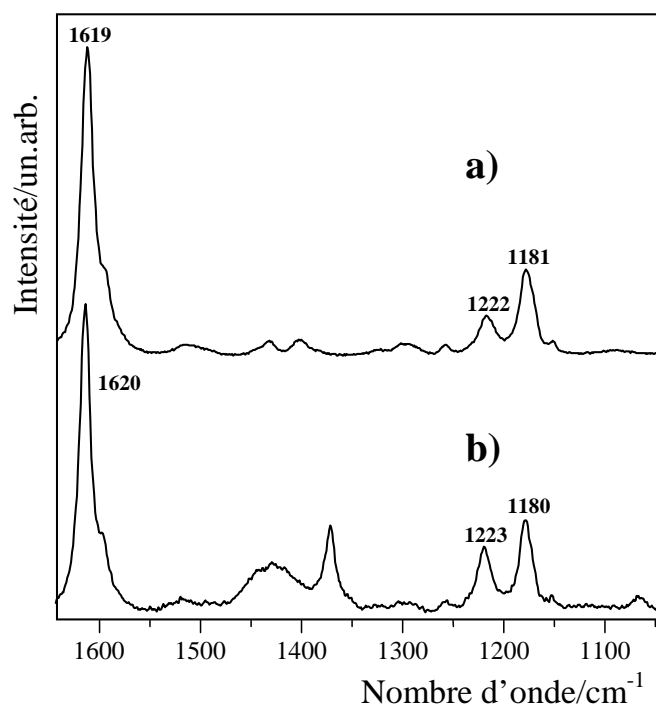


Figure III.7 : spectres Raman du B3 en solution dans a) diméthylformamide et b) l'acétonitrile à 457.9 nm.

Un effet similaire est observé dans la série des oligophényls. : 1220 cm^{-1} dans le cas du polyparaphénylène ^[21].

Dans le biphenyl cristallisé, ce mode est pointé à 1205 cm^{-1} pour une distance de $2,07\text{ Å}$. Le même composé en solution donne une bande à 1182 cm^{-1} .

Cet encombrement stérique affecte aussi d'autres modes moins intenses tels que celui autour de 1330 cm^{-1} (CH bending dans le plan des cycles / « 3 » en notation de Wilson).

Par ailleurs il faut souligner que certains modes sont peu affectés par les différences de conformation. Un des plus intenses est le mode d'élongation CC des cycles à 1618 cm^{-1} .

III.6 – CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les caractérisations de deux formes cristallisées du dimère d'aniline.

Les deux structures cristallographiques correspondantes ont été résolues. Celle de maille orthorhombique comporte un seul type de molécule, alors que la structure triclinique possède deux molécules différentes. Ces trois isomères de conformation ont été décrits par les paramètres géométriques les plus pertinents, qui font apparaître que les principales différences sont relatives à la torsion des cycles par rapport à un plan médian passant par les inter cycles azotés.

Une étude vibrationnelle Raman et infrarouge révèle également des signatures spectroscopiques propres à ces deux types de cristaux et aux isomères présents dans chacun.

Les bandes de vibration de l'inter cycle (telles que l'élongation CNC) sont particulièrement sensibles à l'effet de la conformation. Les modes des cycles aromatiques les plus concernés par la torsion sont les déformations angulaires CH, très sensibles à l'encombrement stérique.

Les positions des mêmes bandes peuvent être déplacées jusqu'à une dizaine de cm^{-1} entre les différentes molécules.

Les valeurs des paramètres cristallins serviront donc de référence pour l'étude structurale des couches minces texturées. Les caractéristiques vibrationnelles, en particulier obtenues par diffusion Raman, permettent, quant à elles, d'identifier la nature des isomères (donc des cristaux) présents.

Bibliographie

- [1] I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, *Synth. Met.*; 29, (1989) 303
- [2] S. Folch, A. Régis, A. Gruger, Ph. Colombari, *Synth. Met.*; 110, (2000) 219
- [3] L.W. Shacklette, J.F. Wolf, S. Gould, R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 88, (1988) 3955
- [4] S.-M. Yang, H. J. Chen, J. S. Lin, *J. Chin. Soc.*, 35, (1988) 39
- [5] G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, *Synth. Met.*, 82, (1996) 59
- [6] D. Rodrigue, M. Domingue, J. Riga, J. J. Verbist, *Synth. Met.*, 55-57, (1993) 4802
- [7] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 12496
- [8] L. Athouël, G. Froyer, M.T. Riou, M. Schott, *Thin Solid Films*; 274 (1996) 35
- [9] C.J. Toussaint, *Acta Crystallogr.*, 21, (1966) 1002
- [10] K.N. Baker, H.C. Knachel, A.V. Fratini, W.W. Adams, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 134, (1989) 497

- [11] K.N. Baker, A.V. Fratini, T. Resch, H.C. Knachel, W.W. Adams, E.P. Socci, B.L. Farmer, *Polymer*, 34(8), (1984) 1571
- [12] M.I. Boyer - Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes – 1998
- [13] Z.P. Potev'eva, L.A. Chetkina, V.V. Kopilov, *Kristallografiya*, 21, 1(976) 312.
- [14] M.I. Boyer, S. Quillard, B. Corraze, P. Deniard, M. Evain, *Acta Cryst*, C56 (2000) e159
- [15] J.L. Brédas , C. Quattrocchi, J. Libert, A.G. MacDiarmid, J.M. Ginder, A.J.Epstein , *Phys. Rev. B*, 44, (1991) 6002
- [16] J. Libert, J. Cornil, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, *Phys. Rev. B*, 56, (1997) 8638.
- [17] E.M. Conwell, C.B. Duke, A. Paton, S. Jeyadev, *J. Chem. Phys.*, 88(5), (1988) 3331
- [18] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Y. Hong, *Synthetic Metals*, 85, (1997) 1073-1076
- [19] S. Strafström, B. Sjögren, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Synthetic Metals*, 16, (1986) 31
- [20] E.B. Wilson, *Phys. Rev.*, 45, (1934) 706
- [21] J.P. Buisson, J.Y. Mevellec, S. Zeraoui, S. Lefrant *Synth. Met*, 41-43, (1991) 287

CHAPITRE IV

MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

IV.1 – INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les résultats sur la fabrication de couches minces par évaporation sous vide d'oligoanilines ^[1-7]. En particulier, nous présentons la technique de mise en œuvre, la caractérisation morphologique des surfaces par microscopie électronique et de force atomique. Enfin, nous analyserons les spectres Raman obtenus sur différentes zones de la surface, aussi bien pour les couches neutres et dopées par vapeur d'acide chlorhydrique.

IV.2 – MISE EN OEUVRE DES COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

La technique que nous avons utilisée est celle de la sublimation par effet joule sous vide secondaire ^[8-10].

Cette technique nous offre quelques avantages qui sont :

- Réalisation de dépôts de façon reproductible.
- Dépôts d'oligoanilines (B3, B4Q1 et B5) ^[4, 11, 12] sur le type de substrat souhaité.
- Contrôle de la vitesse des dépôts.
- Contrôle de l'épaisseur des dépôts.

Un bâti d'évaporation sous vide *ALCATEL* a été utilisé. L'ensemble est contrôlé à l'aide d'automates programmables.

IV.2.1 – Dispositif expérimental ^[13]

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé présente une configuration classique. Il est composé d'une pompe primaire, d'une pompe secondaire turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire propre de 10^{-7} mbar.

Un automate permet de contrôler l'ensemble des paramètres de dépôt, à savoir la température de chauffage du creuset, la vitesse d'évaporation, et

l'épaisseur du dépôt. De plus, il module la puissance de chauffage du creuset de façon à maintenir la vitesse d'évaporation constante.

Une représentation du bâti d'évaporation est donnée figure IV.1.

La poudre d'oligomère est chauffée à l'aide d'une résistance dans une nacelle de tungstène. La température peut-être contrôlée grâce à un thermocouple « Digital 280 Philips » fixé sous la nacelle, et ceci jusqu'à 500°C. L'épaisseur du film et la vitesse de dépôt sont contrôlés par un quartz oscillant "IL800 microbalance".

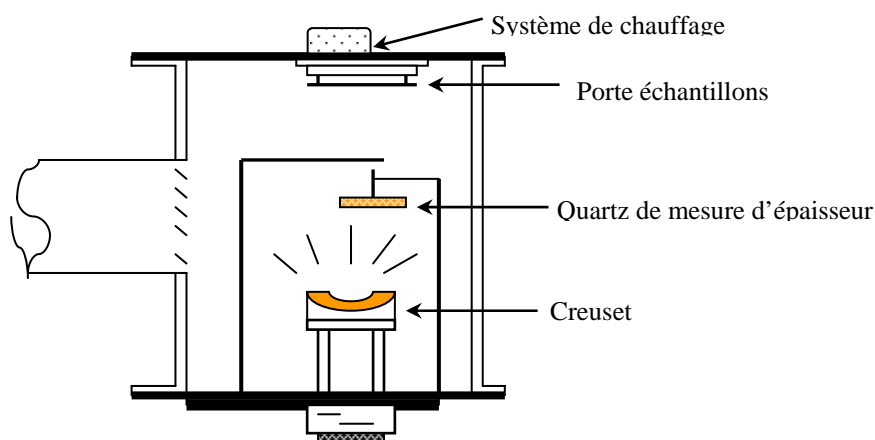


Figure IV.1 : Schéma du bâti de sublimation par effet Joule sous vide secondaire

Rappelons qu'une couche dite « mince » (CM) est un film ou un dépôt de matériaux (métal, diélectrique, polymère) dont l'épaisseur est comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. Pour des épaisseurs supérieures à 10 μm , on parle des couches épaisses (CE). Cette distinction d'épaisseur qui au premier abord apparaît comme très relative, s'appuie en réalité sur un changement notable des propriétés ^[14]. Les couches minces sont élaborées sur un support qu'on appelle substrat. De cet état de fait, on conçoit aisément qu'il existe une influence notable de la part du substrat sur le dépôt réalisé, du moins dans un premier temps de la croissance, au niveau de l'interface.

IV.2.2 – Procédure de nettoyage des substrats

L'état de surface des substrats influence de façon conséquente l'organisation structurale du film en jouant sur le coefficient de collage des molécules, c'est pourquoi des protocoles de nettoyage ont été élaborés en fonction de la nature même de chacun des substrats. Pour le nettoyage des substrats de verre et de silice nous suivons le protocole ci-dessous :

- Mettre les substrats aux ultrasons pendant 5 minutes avec du produit de nettoyage de surface dégraissant.
- Brosser chaque substrat sur les deux faces avec une brosse à dent.
- Remettre 5 minutes aux ultrasons.
- Rincer à l'eau permutée chaque substrat.
- Rincer sous courant d'eau permutée pendant deux heures.
- Mettre aux ultrasons 10 minutes dans de l'eau permutée.
- Mettre à l'étuve à 110° C jusqu'à manipulation.

IV.2.3 – Conditions de dépôt ^[15, 16]

Pour effectuer un certain nombre des mesures et dans l'optique de fabriquer des couches actives pour capteurs chimiques, il nous a semblé convenable de pouvoir maîtriser les dépôts de couches minces d'oligomères d'aniline. Nous avons donc été conduit à essayer de déposer de telles couches pour le B3, B4Q1 et le B5.

La procédure de dépôt que nous avons adoptée suit les étapes suivantes :

- Préparation des substrats : nettoyage soigné du substrat pour avoir un bon état de surface. En particulier, nous avons réalisé des substrats spéciaux avec pistes d'or évaporées pour les mesures de conductivité sur films (chapitre V).
- Mise en place des substrats sur le porte-substrat.
- Fermeture du bâti et mise en route des pompes.

- Pompage jusqu'à obtention d'un bon vide secondaire propre de 10^{-7} mbar, stabilisation en pression et en température.
- Recherche manuelle de la puissance nécessaire pour le dépôt envisagé.
- Lancement du programme de dépôt de l'Intellemetrics IL 800 (automate).
- Fin du dépôt
- Cassure du vide par l'introduction de N_2
- Ouverture du bâti à vide.

Pour la préparation de substrats avec pistes d'or pour les mesures de conductivité *in situ* des films, nous avons utilisé la même procédure décrite ci-dessus avec en plus, la mise en place d'un masque qui permet de définir les pistes, ceci avant la fermeture du bâti et mise en route des pompes.

Nous avons préparé des films de B3 puis de B5 et B4Q1 selon différentes conditions de dépôt. Dans un premier temps, nous avons préparé des films pour les mesures *in-situ* de la conductivité sur des substrats de verre avec pistes d'or. Puis dans un second temps, nous avons préparé les films pour des mesures d'absorption optique, où les substrats sont alors en quartz.

Les épaisseurs mesurées par un profilomètre α -step, sont comprises entre 1000 et 4000 Å. L'ensemble des paramètres de dépôts sera présenté dans la suite de ce chapitre.

Des études complémentaires sur la structure morphologique de la surface ont été menées par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le sous-chapitre suivant nous rappellerons rapidement le principe du microscopie à force atomique, microscopie que nous avons très largement utilisée dans ce travail.

IV.3 – ANALYSE DE SURFACE PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

La microscopie en champ proche est devenue indispensable pour la caractérisation des matériaux et de leurs surfaces. Sa capacité à imager des surfaces de l'échelle micrométrique jusqu'à la résolution moléculaire apporte des informations complémentaires aux microscopies traditionnelles sur la micro et la nanostructure des matériaux. L'importance de cette technique réside de plus dans sa capacité d'obtenir des informations physiques originales à l'échelle nanométrique non décelables par d'autres techniques^[17], telles que la nanotribologie, la rugosité,....

La microscopie à champ proche peut être utilisée dans différentes configurations qui nous permettent de réaliser une cartographie des différentes propriétés sondées. Parmi ces formes on distingue : la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie de modulation de force (FMM), la microscopie de force latérale (LFM), la microscopie de force magnétique (MFM) et la microscopie de force électrique (EFM).

Dans notre travail, nous nous sommes consacrés à la microscopie à force atomique (AFM) ^[18-22] : les études par cette technique peuvent nous donner toutes les informations nécessaires sur la morphologie et la nanostructure des couches minces d'oligoanilines. L'AFM est l'une des méthodes les plus avancées aujourd'hui pour l'étude des surfaces des polymères.

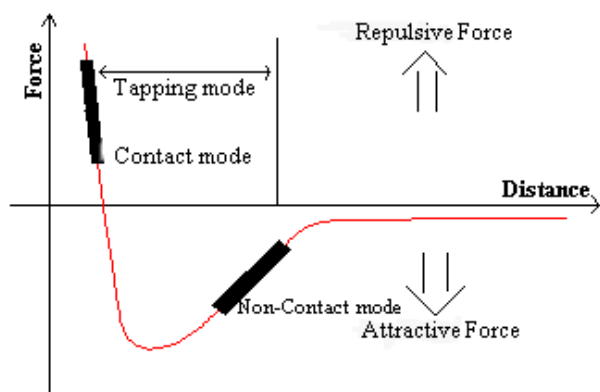
Dans cette partie, nous allons considérer les deux principaux modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique : le mode dit « contact » et le mode « contact intermittent » ou « tapping mode ». Nous détaillerons en plus et uniquement dans le cas du mode contact la notion fondamentale d'asservissement et de non asservissement lors de la détection d'image.

Finalement, nous préciserons les différentes informations que l'on peut recueillir à l'aide d'un microscope à force atomique utilisé soit en Mode contact, soit en Mode contact intermittent.

IV.3.1– Les différentes microscopies de force

En microscopie de force, nous avons 3 modes principaux de fonctionnement associés à 3 domaines d'interactions pointe-échantillon différents ^[21]. Il s'agit du *mode contact*, du *mode non-contact* ^[23-26] et enfin du *mode contact intermittent* (ou *tapping mode*).

Ces trois domaines d'interaction pointe-échantillon ^[27-35] peuvent être représentés sur la courbe typique suivante (figure IV.2):



D'après le principe même de l'AFM, quand la pointe balaye la surface de l'échantillon, un détecteur mesure les déviations du cantilever. La majorité des AFM détectent la position du cantilever avec des techniques optiques. Un faisceau laser vient se réfléchir sur la surface du cantilever puis est dirigé vers un photodétecteur composé de 4 photodiodes sensibles à la position spatiale du faisceau. Quand le cantilever se courbe, la position du faisceau laser sur le détecteur change. Le photodétecteur peut mesurer des déplacements de lumière aussi petits que 10Å. Compte tenu de la distance entre le cantilever et le détecteur on observe une amplification du déplacement du faisceau par rapport au déplacement du levier. Comme résultat, le système peut détecter un mouvement vertical sous-angstrom de la pointe du cantilever.

IV.3.2– Le mode « contact »

En mode « contact », connu aussi comme « mode répulsif », la pointe du microscope est en contact physique doux permanent avec la surface de l'échantillon

du matériau à analyser. La pointe, solidaire du cantilever de raideur K , balaye l'échantillon et la force répulsive imposée par le contact oblige le levier à suivre les variations de topographie.

Il est donc extrêmement important d'ajuster ou de contrôler sur le microscope le « *setpoint* » ou point du fonctionnement, point qui détermine la force appliquée par la pointe sur l'échantillon. Cela peut être fait en exploitant les courbes de force.

➤ Les courbes de force :

Ces courbes sont obtenues par soustraction de la déflexion du cantilever (ΔD) par rapport à sa position d'équilibre ($\Delta D=0$) et ceci en fonction de la position Z de l'échantillon (figure IV.2). La courbe de force est alors obtenue en convertissant le déplacement du cantilever en unité de force à l'aide de la relation :

$$F = K \cdot \Delta D \quad (\text{La loi de Hooke})$$

où K est la constante de raideur du cantilever libre.

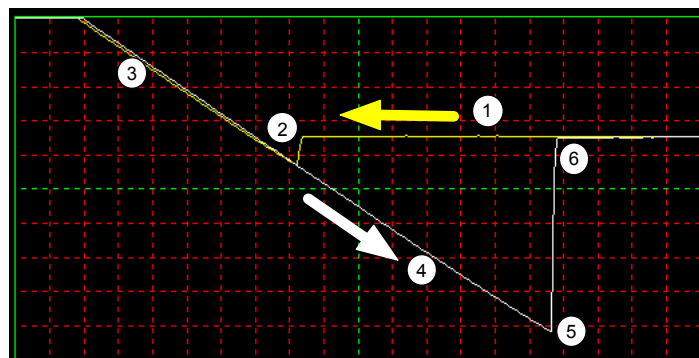


Figure IV.3 : courbe de force expérimentale

La force totale F sera donc dominée par les interactions répulsives dans la région de ($\Delta D > 0$; $F > 0$), et attractives dans la région de ($\Delta D < 0$; $F < 0$).

Quand les atomes formant l'extrémité de la pointe et la surface se rapprochent, ils subissent une force attractive faible de type Van der Waals^[36]. Cette attraction augmente jusqu'à ce que leurs nuages électroniques commencent à se

recouvrir. Une force répulsive (principe d'exclusion de Pauli) vient alors rapidement compenser les forces attractives. La force s'annule quand la distance entre les atomes devient de l'ordre de quelques Angström, (de l'ordre de la longueur d'une liaison chimique). Quand la force totale devient répulsive, les atomes sont dits « en contact ».

La pente de la courbe traduisant la compétition entre les forces de van der Waals et les forces répulsives est très piquée dans le domaine de travail de l'AFM en mode contact. Comme résultat, les déplacements du cantilever seront très sensibles à toute variation de hauteur des nuages électroniques formant la surface de l'échantillon à analyser et il est donc envisageable d'obtenir des résolutions moléculaires voire atomiques. Notons que le choix d'un cantilever très rigide permettra d'exercer des forces importantes sur l'échantillon. Cette force aura cependant une faible probabilité d'entraîner une diminution de la distance pointe – échantillon mais par contre pourra fortement déformer la surface.

En plus des forces répulsives et de type Van der Waals, deux autres forces sont généralement présentes pendant l'opération contact AFM : *Les forces de capillarité exercées par la fine couche d'eau* présente sur les surfaces dans l'environnement ambiant, et *la force exercée par le cantilever lui-même*. Les forces de capillarité peuvent être considérées constantes lors d'une étude car la distance entre la pointe et l'échantillon est virtuellement constante et la couche d'eau est supposée raisonnablement homogène. La force variable en mode contact AFM est la force exercée par le cantilever. L'amplitude de la force totale exercée sur l'échantillon varie de 10^{-8} N à 10^{-6} N.

Pour « imager » une surface, deux modes de travail peuvent être choisis : le mode asservi et le mode non asservi.

➤ Le mode asservi :

Dans ce mode, le signal mesuré correspond aux déplacements verticaux de la céramique piézoélectrique alors que la déflection du cantilever est maintenue constante pendant le balayage. Afin de conserver la déflection égale à une valeur prédéfinie, une boucle de contre-réaction électronique assure une différence d'éclairement constante entre les photodiodes du haut et celles du bas. La force

appliquée par la pointe sur la surface de l'échantillon reste donc identique pendant le balayage.

➤ Le mode non asservi :

Dans ce mode, la boucle d'asservissement de la céramique est coupée et on enregistre directement en chaque point de la surface les déflexions du cantilever. La céramique ne déplace alors l'échantillon que dans le plan (X, Y).

En mode non asservi, il est nécessaire que l'échantillon présente une surface la plus plane possible afin d'éviter que la force appliquée par la pointe à la surface ne varie trop.

Le mode contact AFM conduit donc à des images de surface bien résolues de nombreux matériaux inorganiques et organiques. Ceci s'explique par la taille de la pointe : malgré les grandes forces appliquées, et de la grande zone de contact de la pointe sur l'échantillon, tous les atomes de la pointe ne contribuent pas également à la force répulsive entre la pointe et l'échantillon. Cette technique peut ainsi conduire à la détection d'un contraste de résolution atomique. Ce mode nous donne des informations de nature différente et nous permet, en particulier (i) De donner une image de la surface (topographie de la surface, rugosité et éventuellement structure moléculaire), (ii) D'étudier des propriétés physiques du contact pointe-surface (courbes de force, forces de décollement et d'adhésion), (iii) D'étudier la tribologie.

IV.3.3 – L'AFM en mode « contact intermittent »

Bien que les forces utilisées par la microscopie à force atomique en mode contact soient faibles, elles suffisent à détruire la surface des échantillons « mous ». Afin de réduire les risques de détérioration de l'échantillon, Digital Instruments fut le premier à développer une nouvelle technique d'utilisation de l'AFM: le mode contact intermittent .Le principe est décrit figures IV.4 et IV.5.

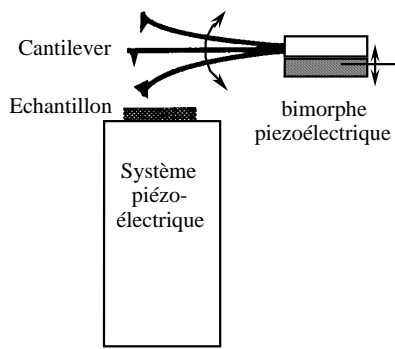


Figure IV.4 : Représentation schématique du mode contact intermittent.

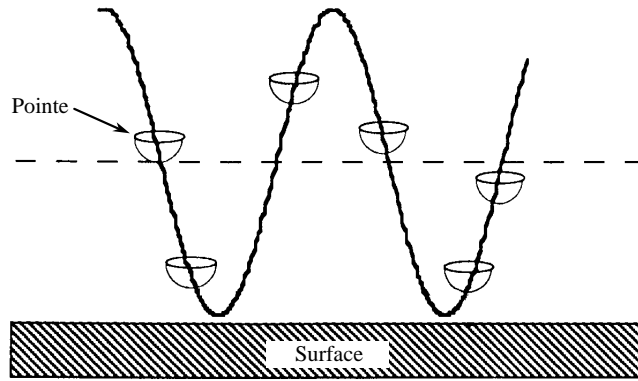


Figure IV.5 : Représentation de l'oscillation sinusoïdale de la pointe au voisinage d'une surface.

Dans le mode contact intermittent, la pointe oscille verticalement au voisinage de la fréquence de résonance du levier. Quand la surface approche de la pointe vibrante, elles deviennent en contact intime de façon intermittente. Dans ce mode, la force latérale de la pointe-échantillon est réduite et la courte durée du contact pointe-échantillon ne conduit à aucune modification inélastique de la surface.

L'amplitude et la pulsation des oscillations délivrées par le bimorphe peuvent être contrôlées et ajustées lors de chaque expérience. Dans ce travail nous avons toujours travaillé à des fréquences comprises entre 300 et 400 kHz et pour des amplitudes de 10 à 100 nm.

En contact intermittent, l'énergie délivrée à la surface de la pointe vibrante est déterminée par la variation d'amplitude de vibration entre l'amplitude libre (A_0) et l'amplitude (ΔA) du point du travail (image à amplitude constante).

Cette mesure d'amplitude et de phase du cantilever permet de remonter à des variations topographiques, d'élasticité et de viscoélasticité de la surface analysée. En effet les images sont constituées de l'enregistrement des déplacements verticaux de la céramique piézoélectrique (ajustement de sa hauteur), nécessaires pour maintenir constante une amplitude de consigne des oscillations du cantilever. Le contraste présent dans ces images peut représenter la topographie de la zone analysée car l'échelle de contraste correspond à un déplacement vertical de la céramique.

IV.3.4 – Informations accessibles avec l'AFM

➤ Analyse topographique et métrologique :

La microscopie à force atomique en mode contact et contact intermittent permet de donner une **image de la surface**, que ce soit pour une simple cartographie de la rugosité (échelle micrométrique) ou pour obtenir une image de la structure moléculaire d'un cristal (échelle nanométrique, mode contact uniquement pour ces résolutions).

➤ Mesure des forces d'adhésion :

Le mode force offre la possibilité d'évaluer facilement la force de décollement de la pointe de la surface (ce qui représente la force appliquée à la pointe pour la décoller de la surface). Comme cette force dépend du cantilever, elle ne fait qu'approximer la force d'adhésion qui elle est une propriété intrinsèque liée à la nature chimique de la pointe et de l'échantillon.

➤ Mesure des frottements :

Lorsque la pointe est en contact avec la surface, plusieurs forces interviennent et elles contribuent toutes à la déflexion du cantilever. Les forces agissantes sur le cantilever sont la force normale *appliquée par la pointe sur l'échantillon* ainsi que des forces tangentielles *dues à la friction* qui induisent une composante supplémentaire dans la déflexion.

Le signe de la déflexion additionnelle dépend du sens du balayage (figure IV.6) : le balayage aller entraîne une contribution positive des forces tangentielles dans la déflexion du cantilever alors que le balayage retour conduit à une contribution négative.

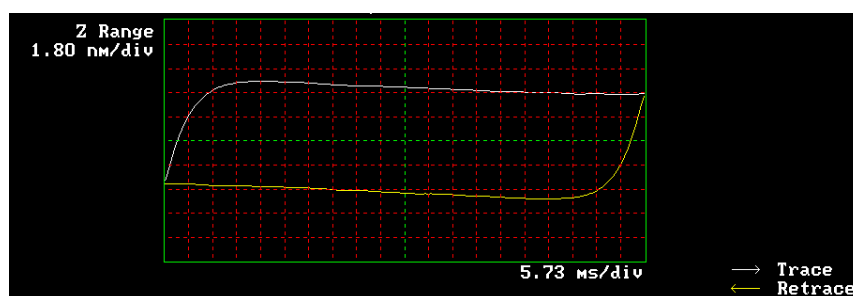


Figure IV.6 : Courbe de frottement expérimentale.

La partie de gauche du schéma ci-dessus représente l'effet des forces normales et tangentielles qui s'exercent sur l'extrémité de la pointe et leur influence sur la déflexion.

Le déplacement vertical du cantilever est donc la conséquence de la force effective appliquée par la pointe à la surface ainsi que de la friction. L'obtention d'une image d'une surface à partir d'un balayage aller – retour intègre donc non seulement la topographie mais aussi la friction et l'adhésion de la surface.

Le mode contact intermittent permet, (i) d'éviter la détérioration de la surface des échantillons fragiles, (ii) d'obtenir des informations topographiques de la surface, (iii) d'obtenir des informations nanomécaniques de la surface.

IV.4 – ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DES COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

Dans le début de ce chapitre, nous avons présenté la méthode de mise en oeuvre des couches minces et les modes d'utilisation du microscope à force atomique. Nous allons présenter les mesures obtenues par microscopie à force atomique sur un monocristal de B3 et sur différents dépôts en couches minces ^[37, 38].

Nous avons commencé nos études sur des monocristaux de terphényliediamine, étant donné les nombreux travaux réalisés au sein du laboratoire sur ces monocristaux.

IV.4.1 – Etude d'un monocristal de terphényliediamine

Avant de présenter nos résultats, il convient de rappeler les principales caractéristiques de celui-ci. Le terphényliediamine (B3) est l'oligomère des séquences réduites de la polyaniline et peut, à ce titre, être considéré comme un de ses composés modèles. Il se présente après purification dans le toluène comme une poudre grise, contenant des lamelles cristallisées de différentes tailles. Il présente l'avantage de pouvoir être déposé en couche mince.

La microscopie électronique à balayage permet l'observation de n'importe quel objet, pourvu qu'il supporte le vide, à des grossissements allant de x10 à x300000. L'observation ne requiert aucune préparation, si ce n'est le dépôt d'une fine

couche conductrice dans le cas d'un objet isolant. Elle permet d'étudier qualitativement la morphologie de l'objet étudié avec une résolution qui peut atteindre 5 nm. Des informations quantitatives peuvent éventuellement être obtenues par analyse d'images.

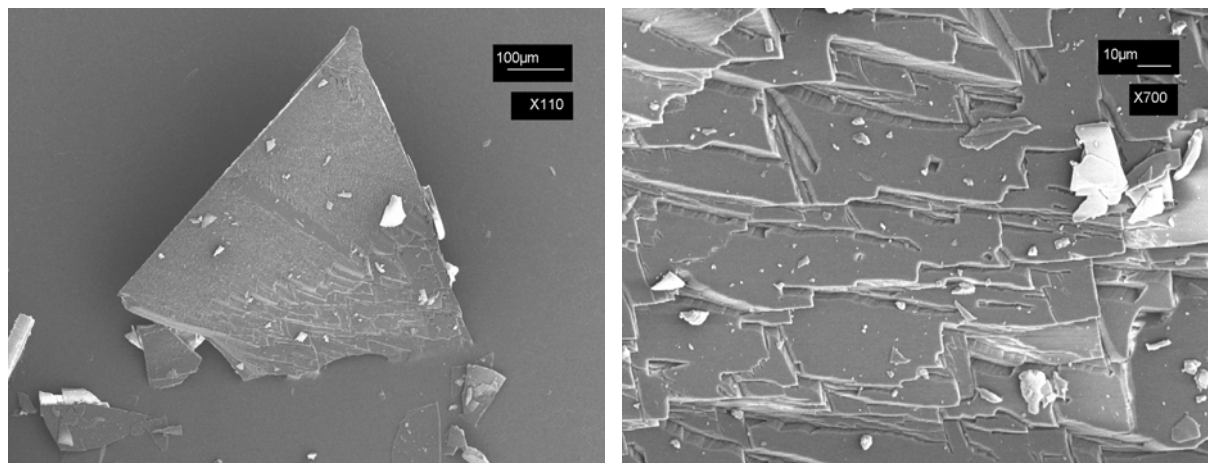
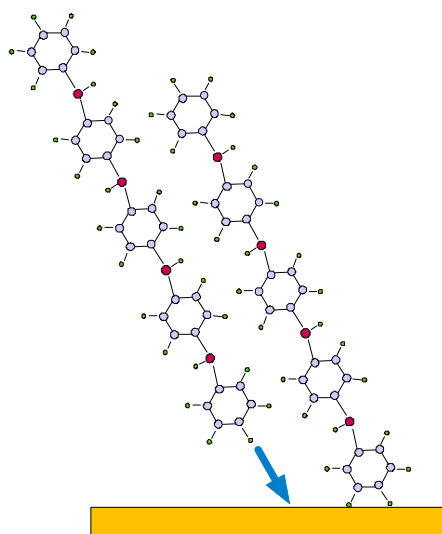


Figure IV.7 : photo (MEB) d'une lamelle de terphényliediamine

Lorsque le terphényliediamine est porté sous vide à une température élevée, une sublimation du matériau se produit et la croissance de la couche mince s'effectue. Les études sur le paraseixiphényle ont montré que les molécules tendent alors à s'orienter de façon quasi-perpendiculaire par rapport au plan du substrat. Puis progressivement, l'orientation des molécules change avec l'accroissement de la couche mince et à partir d'une certaine épaisseur une phase désordonnée prédomine (figure ci-dessous).



L'étude que nous nous proposons de mener, sur le terphényldiamine, a pour objectif de mettre en évidence les différentes phases à l'aide de la microscopie à force atomique. Avant d'analyser les couches minces, nous avons cherché à obtenir une résolution moléculaire sur un cristal de B3 très bien caractérisé au niveau de sa structure cristallographique. Afin de vérifier si ce cristal présentait au-moins une face parfaitement plane, condition indispensable pour espérer visualiser cette résolution, une analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) a été effectuée. Une photographie de ces cristaux est présentée figure IV.7.

La figure IV.8 correspond à une image de la limite de la résolution moléculaire obtenue sur la face *ab* du cristal. Comme toutes les images produites par microscopie à force atomique, de nombreux tests ont dû être réalisés.

Les images représentant la résolution moléculaire de la surface peuvent être filtrées par transformée de Fourier. L'image reconstruite, après utilisation de ce filtre, optimise la périodicité de l'image initiale mais la structure visualisée s'éloigne de la structure réelle, car des défauts ont été supprimés. Une image reconstruite après l'utilisation d'un filtre par transformée de Fourier est représentée sur la figure IV.9.

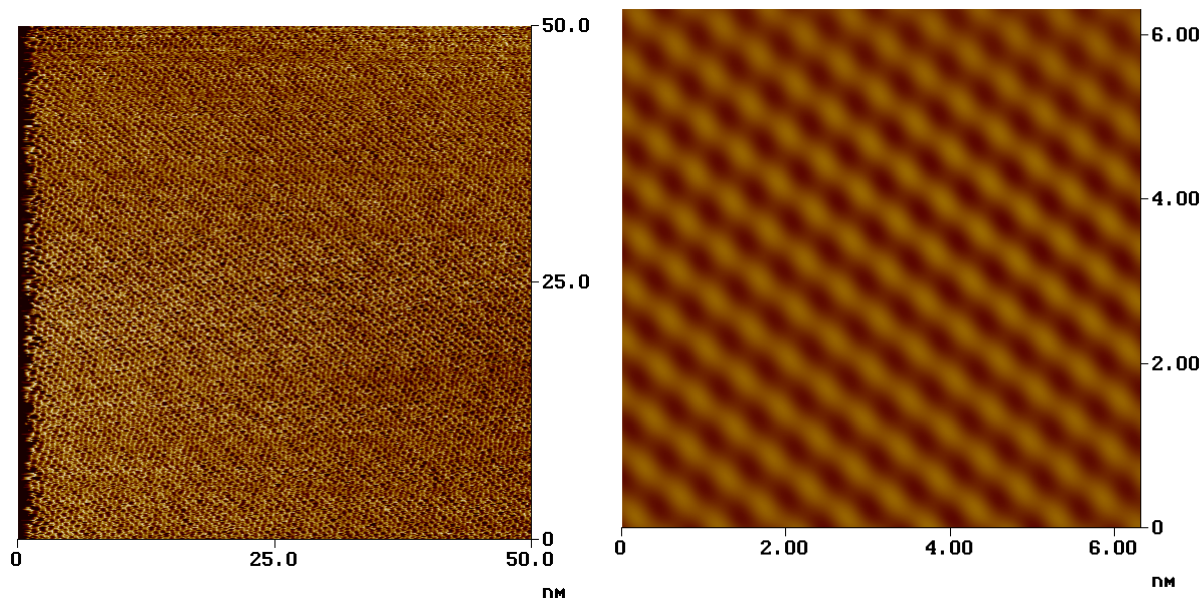


Figure IV.8: Image AFM contact d'un cristal de terphényldiamine (limite de la résolution moléculaire)

Figure IV.9 : Image AFM filtrée par FFT mettant en évidence la structure moléculaire d'un cristal de terphényldiamine

Afin de s'assurer de la réalité de l'image nous avons suivi l'évolution de l'image en fonction de l'angle de balayage, les images réalisées en balayage aller et en balayage retour sont comparables.

Malgré ces tests nous restons très prudents sur ces images, les tests précédents n'ayant pas tous été forcements très concluants. Néanmoins, des images identiques ont été reproduites. Nous avons calculé les paramètres de mailles du plan ab de l'ordre de 6,3 Å et 9,8 Å. Le paramètre c a été déterminé par la mesure des marches moléculaires très grossièrement de l'ordre de 30 Å (figure IV.10).

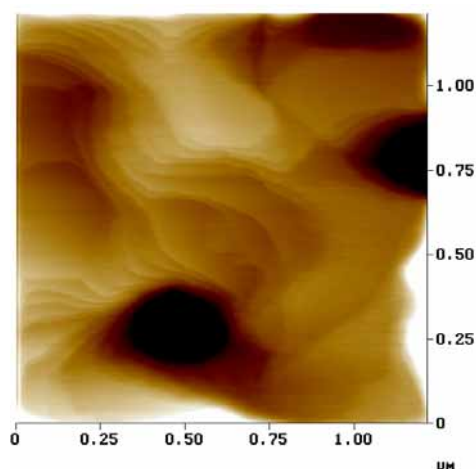


Figure IV.10: Image AFM contact d'une couche mince de terphényldiamine

IV.4.2 – Etude des couches minces d'oligoanilines ^[39, 40]

IV.4.2.1 – Couches minces de B3

Nous avons étudié différentes conditions de dépôts au cours de ce travail, mais nous ne présenterons ici que les trois dépôts ayant donné des résultats significativement différents. Nous résumons ces conditions dans le tableau ci-dessous :

	Dépôt « A »	Dépôt « B »	Dépôt « C »
Température (°C)	20°C	20°C	45°C
Vitesse de dépôt (Å /s)	0,5 Å /s	10 Å /s	0,5 Å /s
Epaisseur (Å)	≈ 1200 Å	≈ 4300 Å	≈ 900 Å
Masse vol. (g/cm ³)	1,492	1,492	1,444
substrat	verre	verre	verre

L'analyse des couches minces a révélé la présence de différentes zones d'aspect opposé en fonction des conditions de dépôt.

Les figures IV.11 et IV.12 présentent la surface des couches minces de terphényliediamine suivant le dépôt « A ». Sur ces images, le dépôt présente un aspect irrégulier avec la formation de « bâtonnets » dont la nature reste à déterminer. A un grossissement de 10000 (figure IV.12), on aperçoit autour de ces bâtonnets des zones de différentes épaisseurs. Un grossissement supérieur n'a pas permis d'apporter des informations supplémentaires.

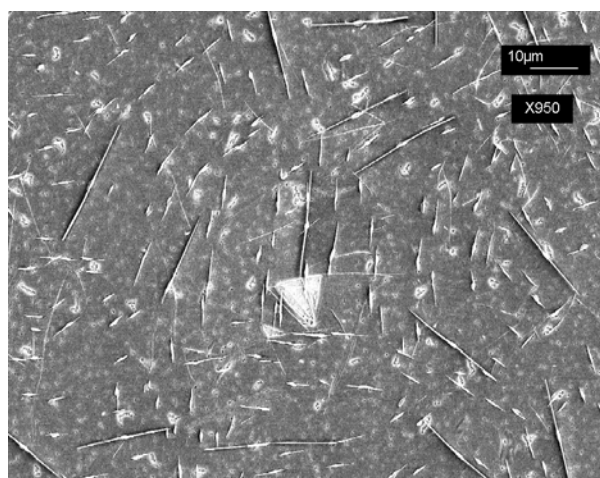


Figure IV.11 : photo (MEB) d'une couche mince de terphényliediamine (X 950)

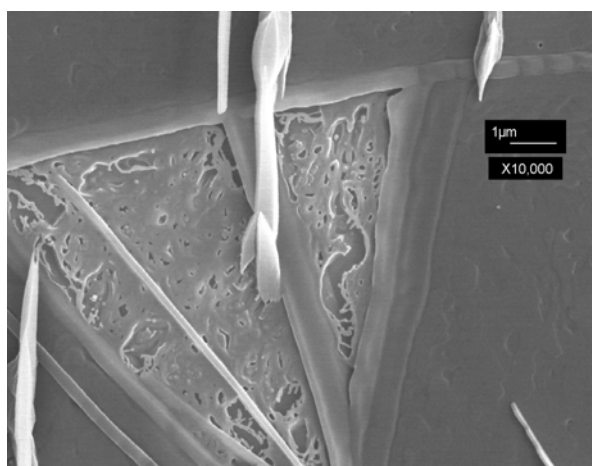


Figure IV.12 : photo (MEB) d'une couche mince de terphényliediamine (X 10000)

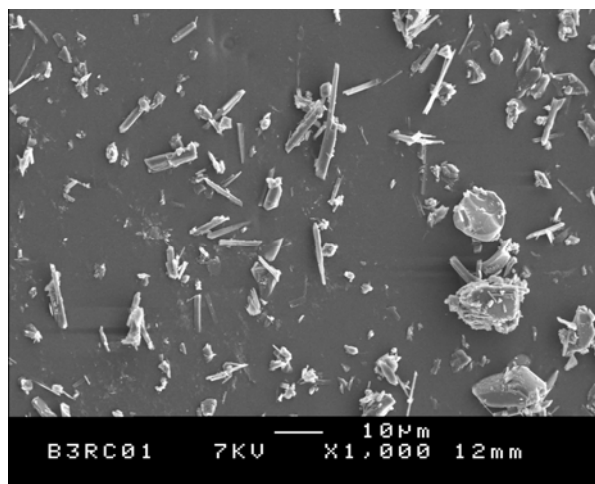


Figure IV.13 : photo (MEB) d'une couche mince de terphényliediamine (X 1000)

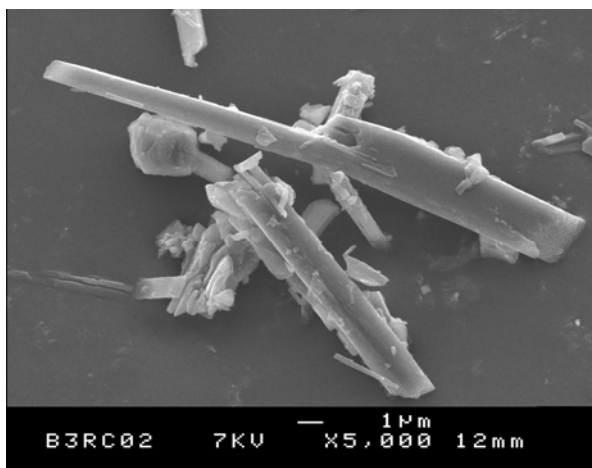


Figure IV.14 : photo (MEB) d'une couche mince de terphényliediamine (X 5000)

Pour des films plus épais (Dépôt « B »), on observe alors de petits cristaux de B3 sous forme d'aiguille ou de lamelle (Figure IV.13 et 14). Par

microscopie optique pour un grossissement X500 deux zones clairement visibles sur la photo figure IV.15. Ces zones seront caractérisées par spectroscopie Raman dans la suite du chapitre.

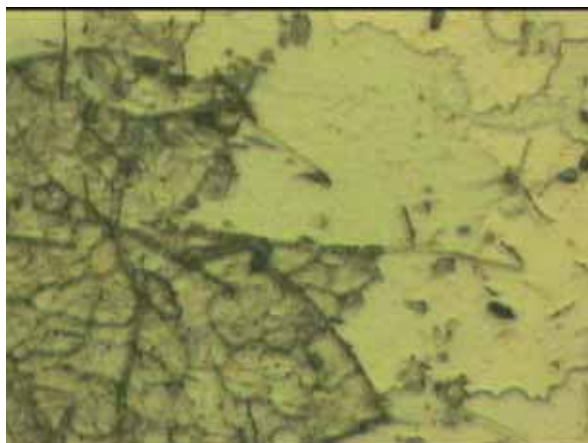


Figure IV.15 : photo par microscopie optique d'une couche mince de B3 (X500).

Nous avons alors entrepris de caractériser nos couches minces par microscopie à force atomique :

➤ Dépôt « A »

Les figures IV.16 et IV.17 représentent les images obtenues sur les échantillons « A ». Aucune différence n'a été observée entre les images réalisées en mode *contact* ou mode *contact intermittent*..

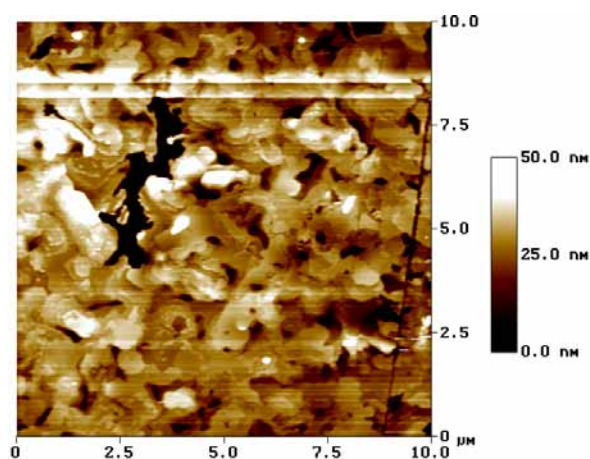


Figure IV.16 : Image AFM **contact** de l'échantillon « A »

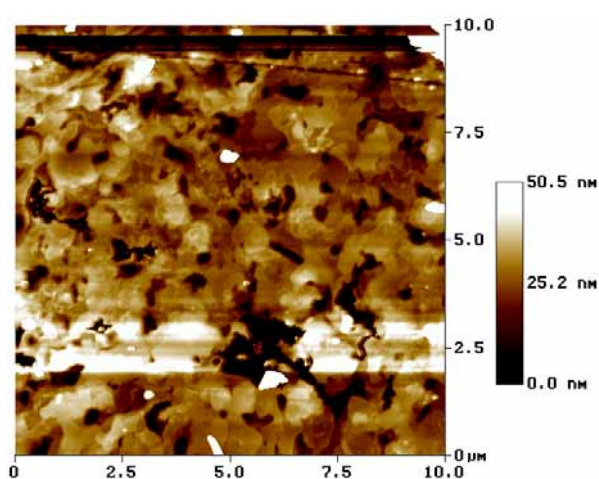


Figure IV.17 : Image AFM **tapping** de l'échantillon « A »

Celles-ci sont caractérisées par des plateaux de taille assez équivalente de l'ordre de 0,5 micromètre. Une autre information quantifiable est la très forte

« rugosité » de la surface. En effet celles-ci sont constituées de terrasse et de trous très profonds. Les images étant similaires, dans la suite des études nous avons essentiellement utilisé le mode « contact intermittent ».

➤ Dépôt « B »

Les figures IV.18 et IV.19 représentent les images obtenues sur les échantillons « B ». Ces images ont été réalisées en mode *contact intermittent*. Elles sont caractérisées par des plateaux de tailles identiques à celles obtenues sur les échantillons « A » et de zones présentant une structure globulaire de très forte « rugosité ».

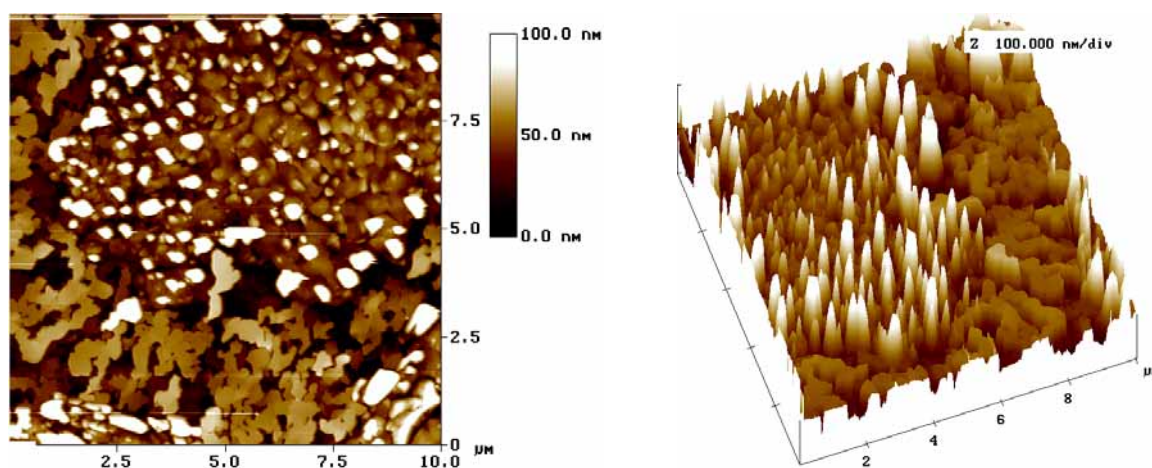


Figure IV.18 : Images AFM *tapping* de l'échantillon « B »

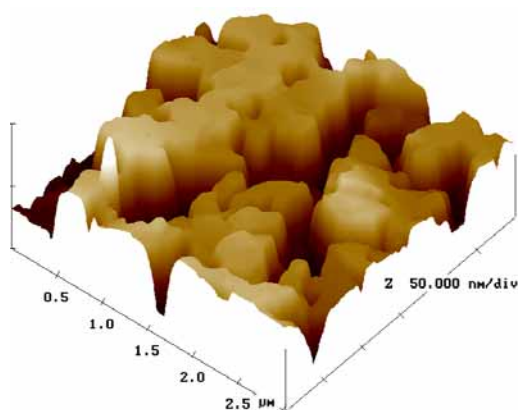


Figure IV.19 : Image AFM *tapping* de l'échantillon « B »

La forte vitesse de croissance associée à une forte épaisseur s'est donc traduit par l'apparition de globules mettant en évidence une croissance anarchique sur de très grandes zones ($> 10\mu\text{m}^2$). On retrouve néanmoins nos îlots bien plans séparés par des « canyons » très profonds ($> 500 \text{ \AA}$).

Une section de ces îlots est présentée figure IV.20. La différence de hauteur évaluée à 66 Å pourrait correspondre à la hauteur de 2 à 3 mailles élémentaires soit 3 couches de terphényle diamine.

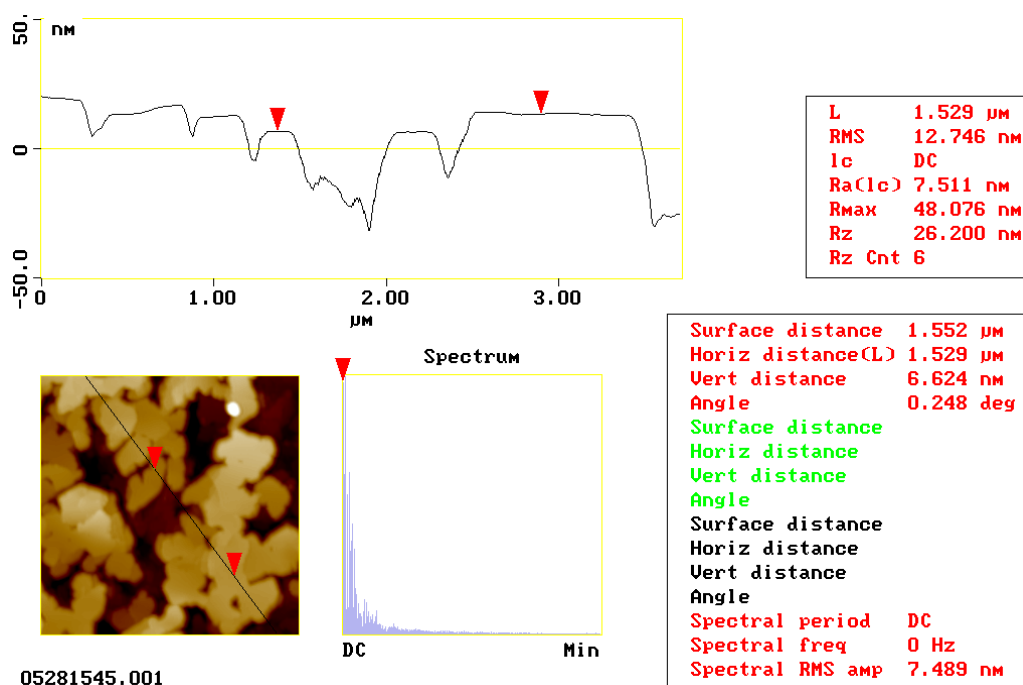


Figure IV.20 : Image AFM tapping de l'échantillon « B »

Les zones composées de globules (figure IV.15), présentent une forte rugosité et sur celle-ci aucune résolution moléculaire n'a pu être atteinte. Nous avons aussi tenté d'obtenir une haute résolution sur la seconde zone relativement lisse sans succès.

➤ Dépôt « C »

Les figures IV.21 et IV.22 représentent les images obtenues sur les échantillons « C ». Ces images ont été réalisées en mode *contact intermittent*.

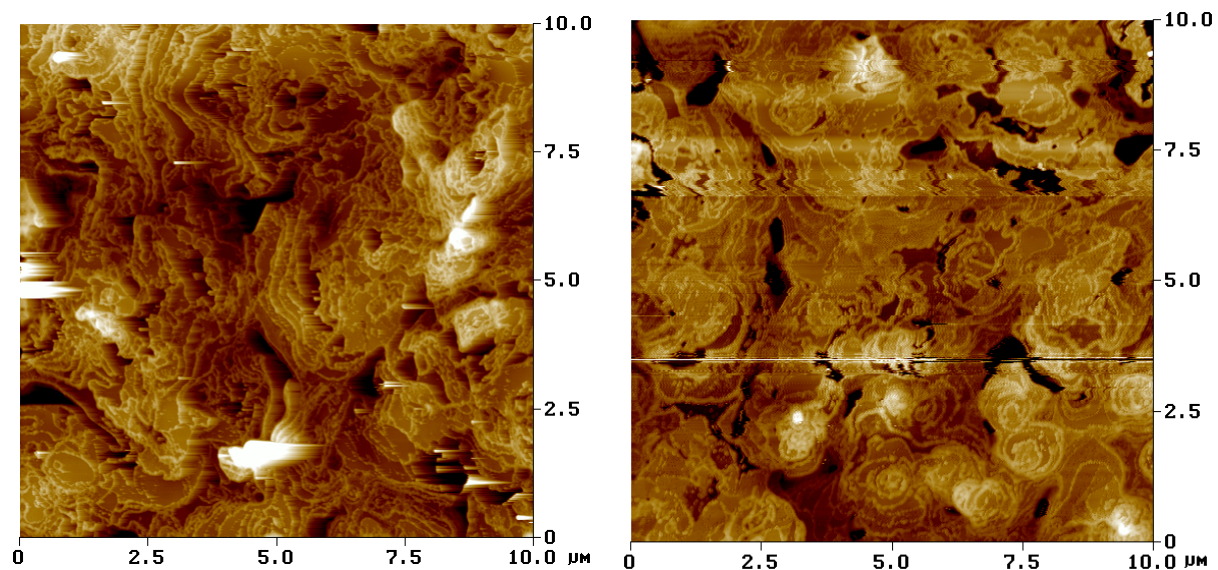


Figure IV.21 : Images AFM tapping de l'échantillon « C » ($\Delta Z = 70$ et 85 nm)

Ce troisième dépôt réalisé sur un substrat de verre chauffé à 45°C présente une topographie de surface totalement différente des deux dépôts précédents. En effet, la croissance ne semble se faire ni sous forme de terrasses ni de globules mais verticalement en forme de « fleurs » comme illustré sur l'image en trois dimensions présentée figure IV.22.

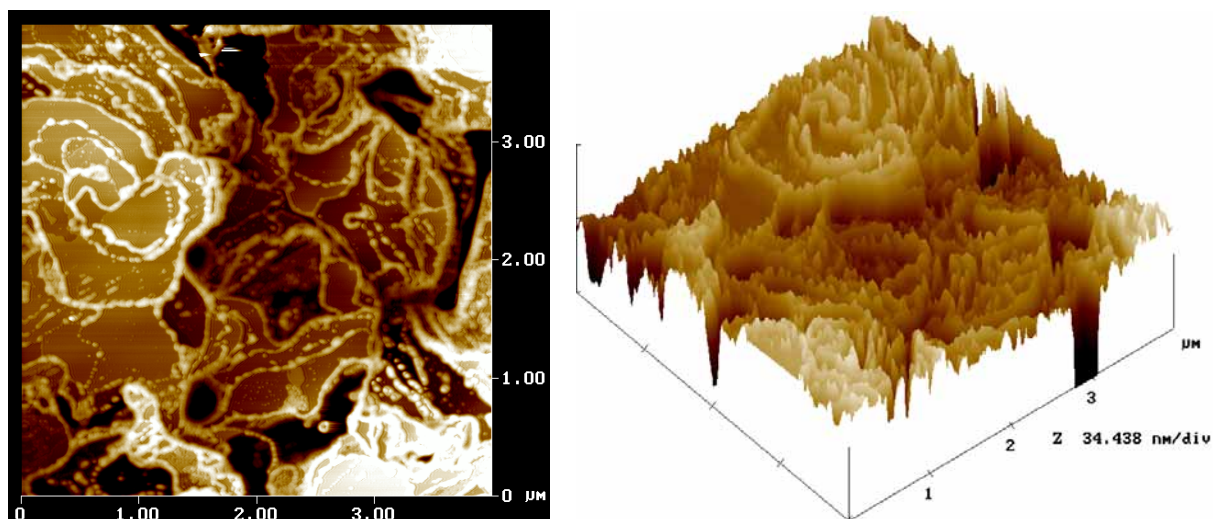


Figure IV.22 : Images AFM tapping de l'échantillon « C » ($\Delta Z = 35\text{nm}$)

A l'aide de l'étude de la section présentée figure IV.23, nous pouvons mesurer la hauteur des crêtes qui est de l'ordre de 100 Å.

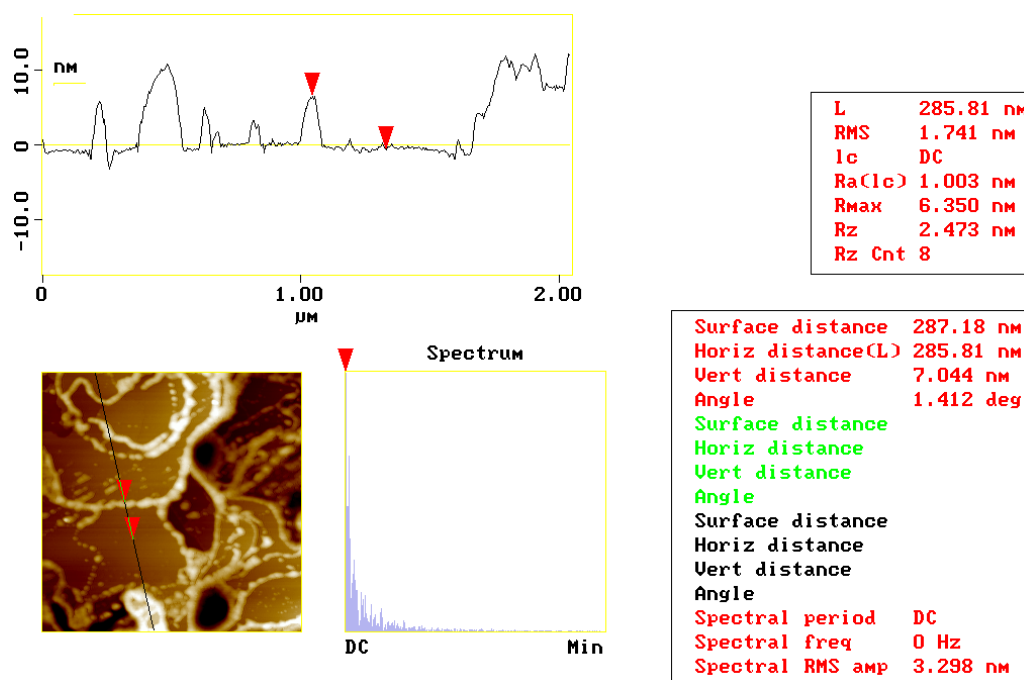


Figure IV.23 : analyse d'une section de l'échantillon « C »

IV.4.2.2 – Couches minces de B5

Les principales conditions de dépôt sont présentées dans le tableau suivant. Ces conditions ont été utilisées aussi bien pour le dépôt de B5 que de B4Q1.

Numéro évap	Epaisseur A°	Vitesse (A°.S ⁻¹)	Température d'évaporation	Temp du substrat
1	1000	0,3	≈ 200°C	25 °C
2	1000	0,3	≈ 200°C	150 °C
3	1000	0,3	≈ 200°C	180 °C
9	1000	3	≈ 200°C	25
10	1000	3	≈ 200°C	175
11	4000	0,1	≈ 200°C	180

Les figures IV.24, 25 et 26 présentent des images de microscopie électronique à balayage de couches minces de B5. Celles-ci sont très différentes des images obtenues sur le B3.

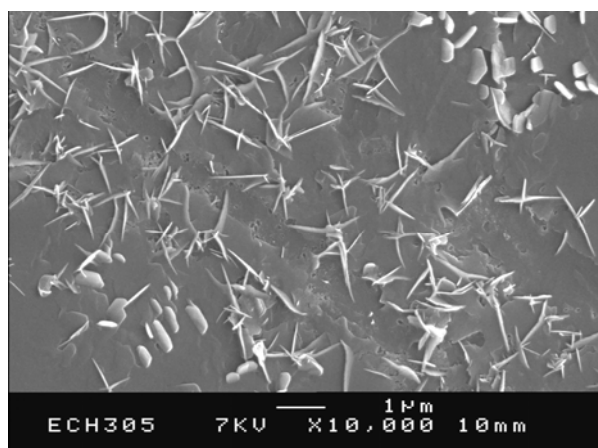


Figure IV.24 : photo (MEB) d'une couche mince de B5 (X 10.000)

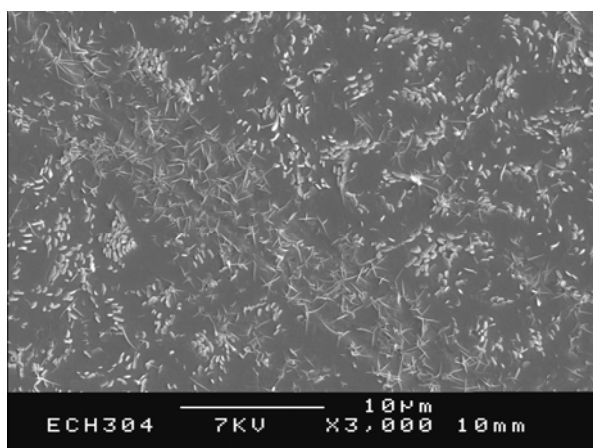


Figure IV.25 : photo (MEB) d'une couche mince de B5 (X 3000)

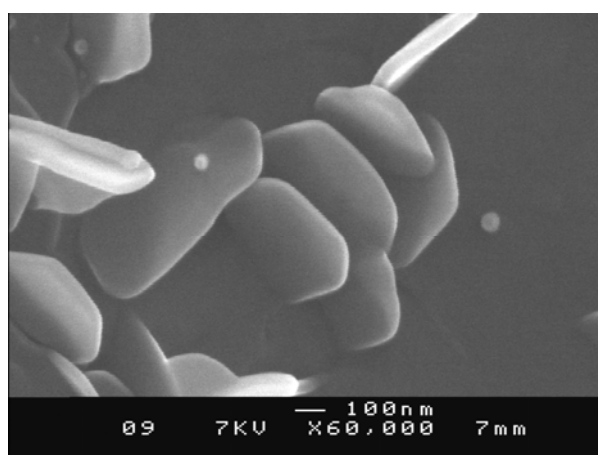


Figure IV.26 : photo (MEB) d'une couche mince de B5 (X 60.000)

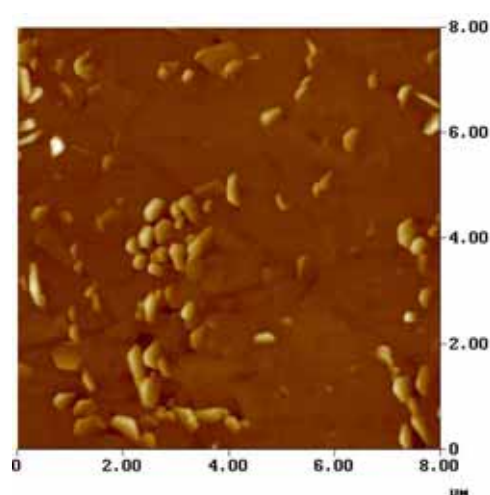


Figure IV.27 : image AFM d'une couche mince de B5

On observe deux zones principales : une zone présentant une surface lisse sur laquelle on distingue des petites aiguilles (figure IV.24) et des zones où l'on observe le début de petite lamelle poussant perpendiculairement à la surface. Ces lamelles sont présentées figures IV.26 et IV.27 par MEB et AFM respectivement. Il semble impossible de maîtriser la formation d'une zone par rapport à l'autre en jouant sur les paramètres de dépôt. Avec le microscope optique du spectrophotométrie Raman, nous n'avons observé aucun contraste selon les zones. Les spectres Raman n'ont donc pas présenté de différences selon l'endroit analysé. Nous en resterons donc qu'à une observation sans réellement pouvoir conclure.

IV.4.2.3 – Couches minces de B4Q1

Les figures IV.28 et 29 présentent des images de microscopie électronique à balayage de couches minces de B4Q1. Nous n'avons pas observé de zones différentes, mais une structure encore bien peu similaire à celles observées sur le B5 et B3. On peut décrire les images comme l'enchevêtrement de filament formant une couche peu compacte. Ce paramètre peut-être extrêmement pertinent si on se rappelle l'objectif final de fabriquer des couches minces pour la détection d'espèces chimiques. En effet, cette structure présente une grande surface spécifique intéressante pour augmenter la sensibilité de la couche.

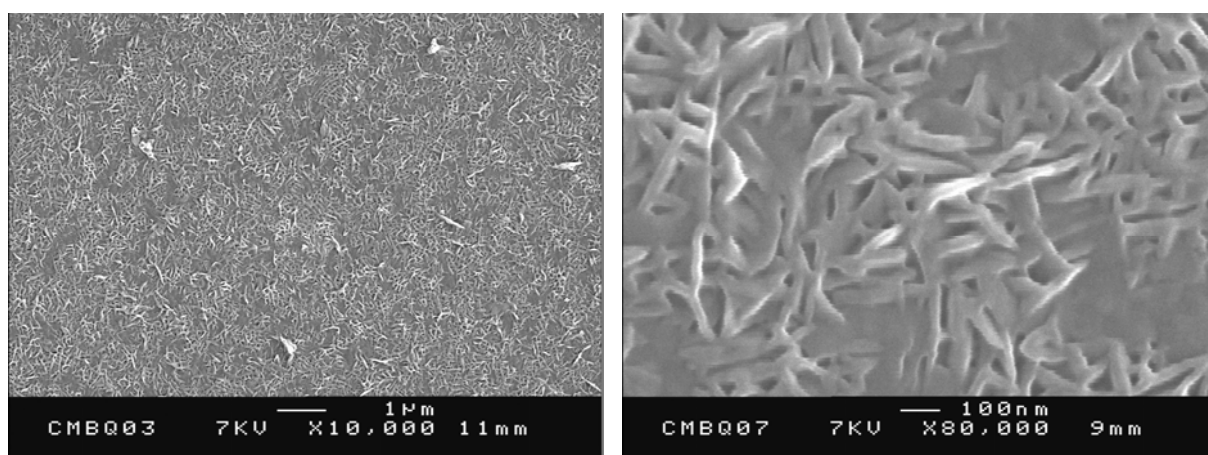


Figure IV.28 : photo (MEB) d'une couche mince de B4Q1 (X 950) Figure IV.29 : photo (MEB) d'une couche mince de B4Q1 (X 10000)

IV.5 – CARACTÉRISATION RAMAN DES COUCHES MINCES ^[41, 42]

IV.5.1 – Etude par diffusion Raman des films de B3

- Spectres de poudre de B3 et B3 dopé HCl

Nous présentons figure IV.30 le spectre de diffusion Raman de la poudre de B3 utilisée lors des dépôts. Le spectre correspond à du B3 sous la forme orthorhombique, forme qui a été décrite dans le chapitre III et dont les principales attributions sont regroupées dans le tableau IV.1.

Afin de pouvoir établir d'éventuelle comparaison, nous présentons figure IV.31 le spectre de la poudre précédente dopée par de l'acide chlorhydrique 1M. Le spectre est relativement proche de celui obtenu sur le radical cation du B3 présenté dans le chapitre II.

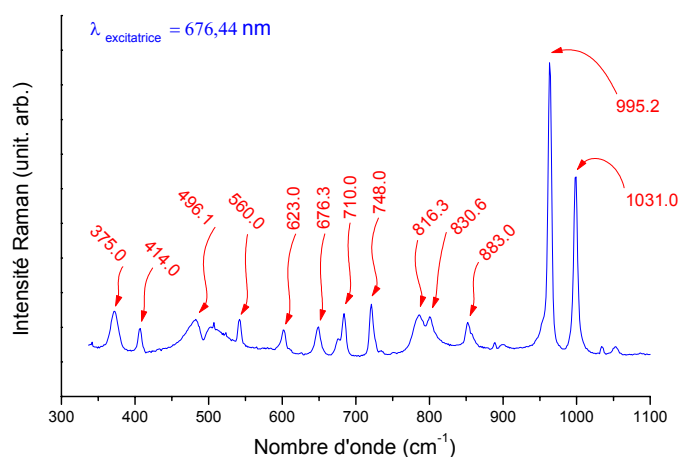


Figure IV.30 : Spectre de diffusion Raman de poudre de B3 couleur blanc gris utilisée pour les dépôts. (676,44 nm).

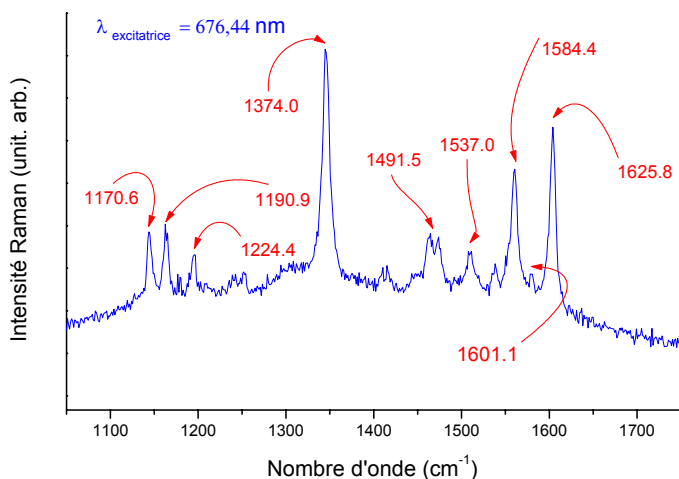
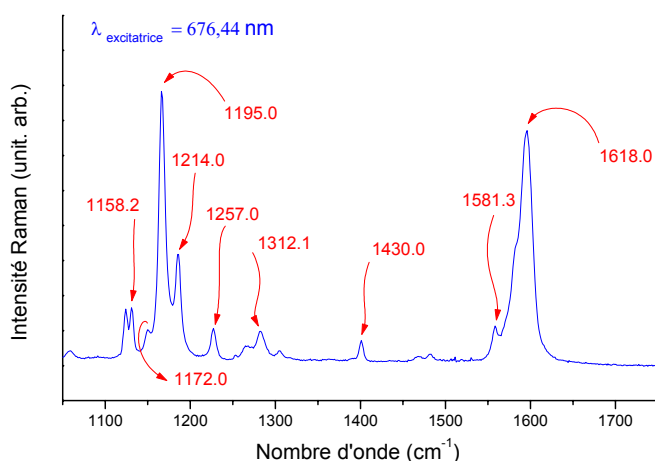


Figure IV.31 : Spectre de diffusion Raman de poudre de B3 dopée par HCl (1 mole) à 676,44 nm.

La principale différence est l'absence de la bande $\text{CN}^{\bullet+}$ à 1403 cm^{-1} que nous avons associé à la conformation « trans » du B3, conformation possible en solution mais exclue dans la phase solide cristallisée.

Tableau IV.1 : Fréquences Raman (expérimentales) du B3 orthorhombique

B3		proposition d'attribution
exp.	cal.	
1618	1621	élong. C-C
1603	1614	élong. C-C
1581	1593	élong. C-C
1491	1460	élong. C-C + déf. C-H
1430	1427	déf. N-H
1312	1312	déf. C-H
1257	1250	élong. C-N asym.
1214	1223	élong. C-N sym.
1195	1180	déf. C-H
1158	1156	élong. C-C = déf. C-H
1031	1028	déf. C-H + déf. cycle
995	989	déf. du cycle
883	888	déf. du cycle

- Spectres de films minces de B3 neutre

Les figures IV.32 et 33 présentent des images de microscopie optique des surfaces des couches minces de B3 déposées sur or ou silice. Dans les deux cas on retrouve des zones d'apparence différente, déjà signalées dans le début de ce chapitre et caractérisées par AFM. Nous avons alors naturellement tenté de mettre en évidence des différences par spectroscopie Raman.

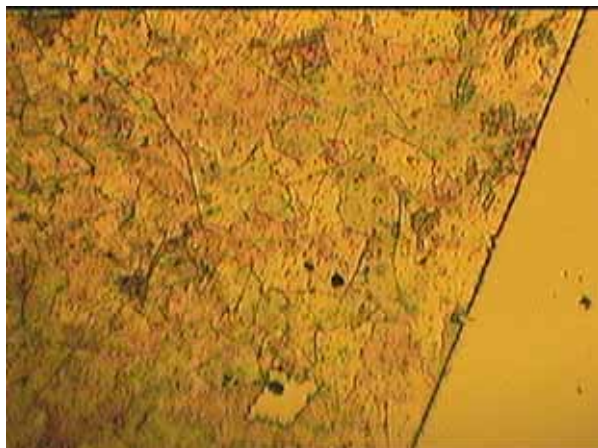


Figure IV.32 : Couche mince de B3 déposée sur une surface d'or).

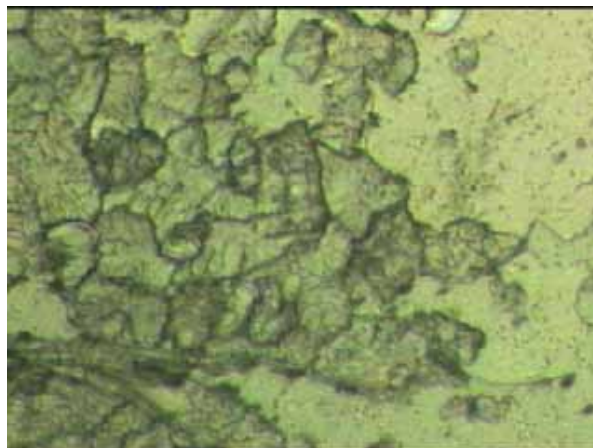


Figure IV.33 : Couche mince de B3 déposée sur une surface de silice).

Quelque soit le substrat, les spectres obtenus sont identiques. Par contre selon que l'on travaille sur les zones « claires » ou « sombres » les spectres enregistrés présentés figure IV 34 et 35 sont différents.

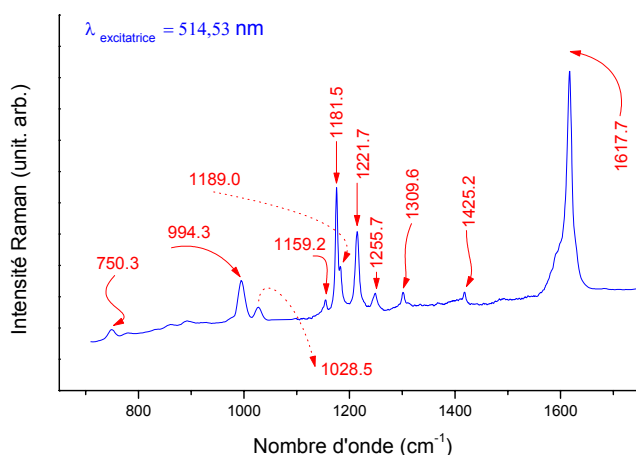


Figure IV.34 : Spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B3 neutre à 514,53 nm : zone de couleur « **verte foncée** » de la surface de notre couche mince.

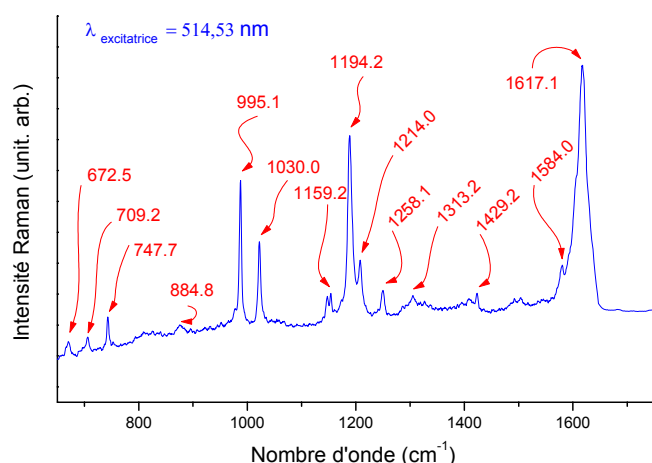


Figure IV.35 : Spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B3 neutre à 514,53 nm : zone de couleur « **verte-jaunâtre** » claire de la surface de notre couche mince.

On retrouve très précisément les spectres caractéristiques du B3 cristallisé dans le système triclinique et orthorhombique ^[43] respectivement. Ces structures ont déjà été décrites dans le chapitre III. Il paraît alors extrêmement intéressant d'essayer d'observer si ces différentes structures neutres entraînent des espèces dopées différentes. Nous avons alors travaillé sur ces même couches mais après une exposition aux vapeurs d'acide chlorhydrique.

- Spectres de films minces de B3 dopé HCl ^[44]

La figure IV.36 présente les spectres du B3 avant dopage et après dopage enregistrés à 457.94 nm. Aucune différence entre les deux spectres n'est observée. Ceci est en accord avec l'absorption optique car à cette longueur d'onde nous sommes en résonance avec les cycles aromatiques externes de la molécule.

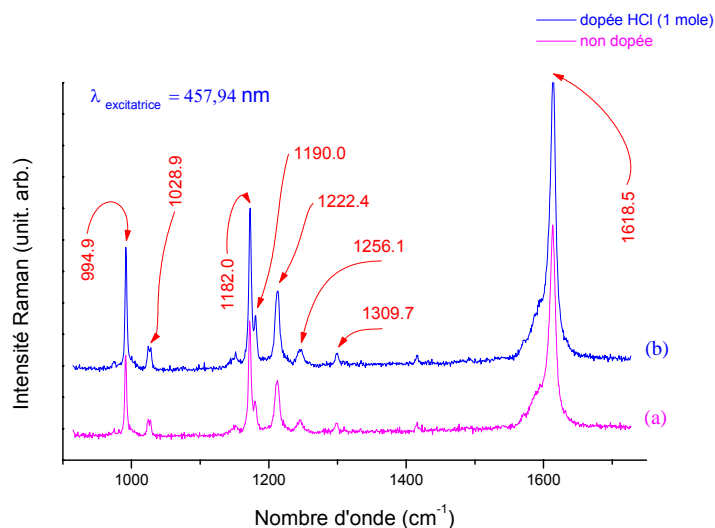


Figure IV.36 : spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B3 à 457,94 nm : (a) spectre non dopée et (b) spectre dopée par HCl (1 mole).

Par contre, à 514.5 et 676.4 (figure IV.37 et 38) les spectres sont totalement modifiés car nous sommes alors en résonance avec le cycle central.

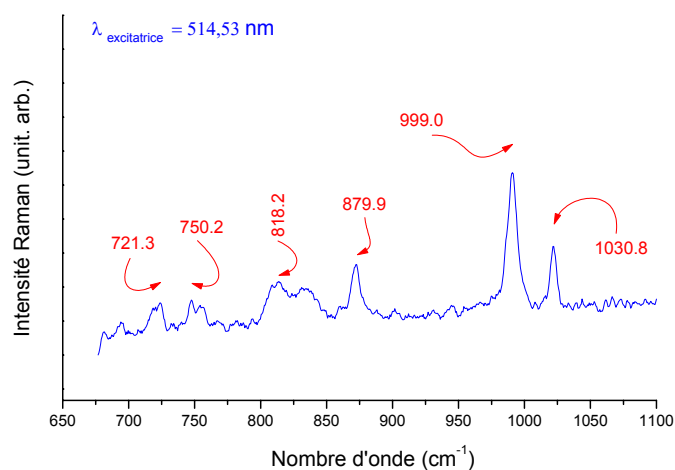
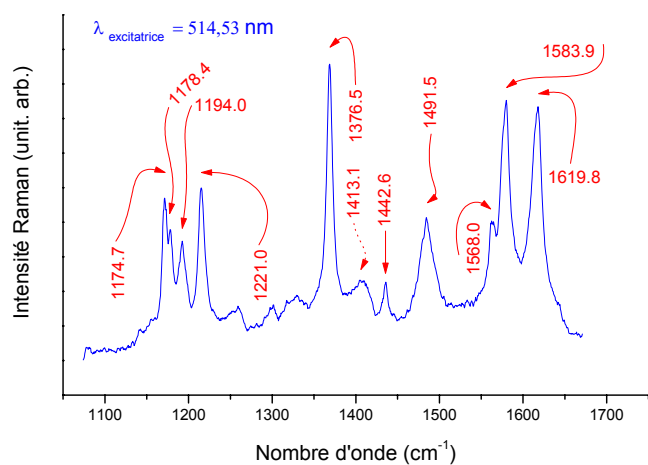


Figure IV.37 : spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B3 dopée par HCl (1 mole) à 514,53 nm



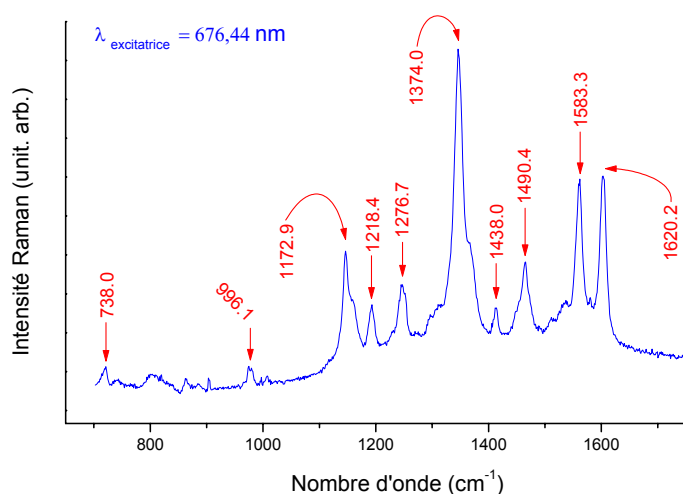


Figure IV.38 spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B3 à 676,44 nm dopée par HCl 1M.

Les spectres mettent en évidence que l'espèce majoritaire dans les couches minces dopées de B3 est le radical cation ^[45]. En effet, on retrouve très précisément le spectre de la structure dite « semiquinone » que ce soit à 514,5 ou 676,4 nm, et ceci quelle que soit la région de l'échantillon (cf. chapitre II). Il semble donc que les structures tricliniques ou orthorhombiques donnent à l'état dopé des radicaux cations identiques.

Tableau IV.2: fréquences de diffusion Raman de B3 et B3^{•+} relevées sur les spectres de couches minces.

B ₃	B ₃ ^{•+}	Attributions
1618	1624	élongation C–C (aromatique)
1581		élongation C–C (aromatique)
	1584	élongation C–C (semiquinone)
	1491	élongation C–C (semiquinone)
	1442	Déf. angulaire NH
	1375	élongation C=N (Semiquinone)
1309	1332	Déf. angulaire C–H (aromatique)
1257	1261	déformation de cycle
1222	1221	élongation C=N
1182	1174-1194	Déf. angulaire C–H
1028		déformation de cycle (aromatique)
994		déformation de cycle (aromatique)

IV.5.2 – Etude par diffusion Raman des films de B5

- Spectres de films minces de B5 neutre

Le spectre de diffusion Raman enregistré sur une couche mince de B5 est présenté sur la figure IV.39. On retrouve les caractéristiques du B5 sous forme de poudre et déjà publiées. On remarque simplement une légère oxydation du film avec une petite bande à 1484 cm^{-1} . Les spectres présentés figure IV.40 ont été obtenus sur différentes zones caractérisées par des nuances de couleurs sous le microscope optique. On remarque simplement des variations relatives d'intensité des bandes Raman. On peut faire l'hypothèse que ces régions se différencient simplement par l'orientation des molécules perpendiculairement ou horizontalement à la surface.

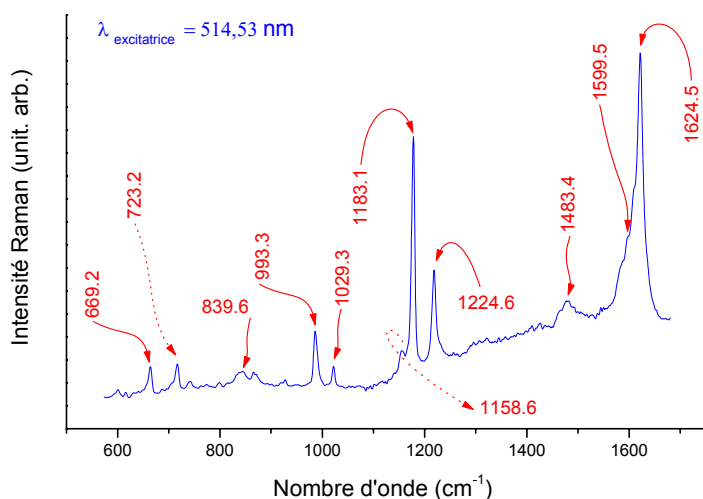


Figure IV.39 : spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B5 (substrat d'or) à 514,53 nm.

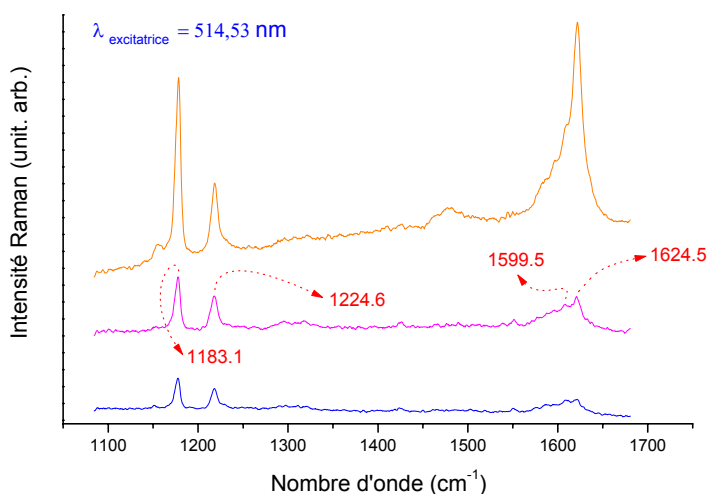


Figure IV.40 : spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B5 (substrat d'or) variant selon la couleur de la couche.

- Spectres de films minces de B5 dopé HCl

Quelle que soit la zone étudiée, le spectre de diffusion Raman enregistré est toujours le même. Il est présenté sur la figure IV.41. On retrouve les caractéristiques de diradicaux dications $B5^{2(\bullet+)}$ décrites dans le chapitre II. Notons là encore que nous n'avons jamais observé de formes diprotonées.

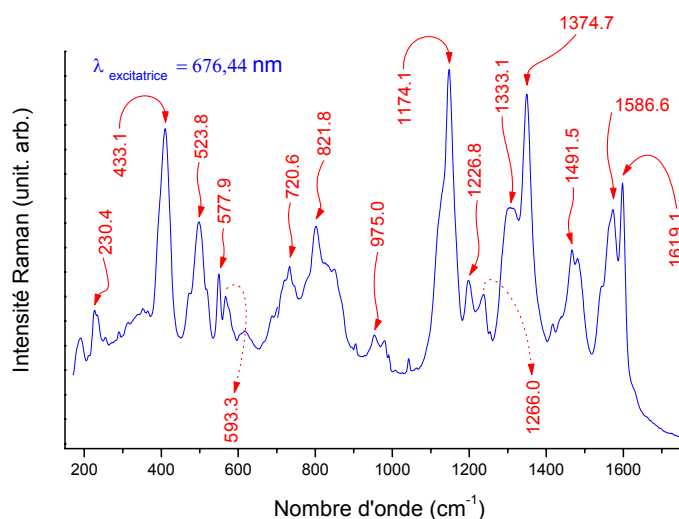


Figure IV.41 : spectre de diffusion Raman d'une couche mince de B5 (substrat verre) dopée par HCl (1M) à 676,44 nm.

Quelles que soient les conditions de dépôt, nous avons vérifié la possibilité de doper nos couches minces par exposition aux vapeurs d'HCl. Dans l'état conducteur dopé, nous n'avons pas pu mettre en évidence par spectrométrie Raman de différences de conformation. Les différentes structures cristallographiques observées sur des échantillons neutres se dopent vraisemblablement de la même façon, par la création de diradicaux dications de structure électronique identique.

IV.6 – CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons principalement étudié la morphologie des surfaces des couches minces de B3, B5 et B4Q1 élaborées au laboratoire. La sublimation par effet joule sous vide secondaire nous a permis de réaliser de façon reproductible des dépôts de nos composés organiques sur du verre et des couches d'or et de contrôler la vitesse de dépôt.

Pour l'étude de nos surfaces, nous avons fait appel à la microscopie à force atomique (AFM). L'importance de l'AFM réside dans le fait d'une part d'être capable d'étudier tous les matériaux qu'ils soient isolants ou conducteurs, et d'autre part de pouvoir donner une cartographie de la surface de l'échelle micrométrique jusqu'à la résolution moléculaire. L'AFM a été utilisée dans deux de ces trois modes principaux de fonctionnement : le mode contact et le contact intermittent.

Les résultats obtenus sur les couches minces sont extrêmement différents selon les conditions de dépôt et les oligomères ce qui rend l'interprétation très délicate. Néanmoins, nous avons pu obtenir des images de résolution moléculaire sur un plan de clivage d'un monocristal de terphényliediamine. Sur les couches minces, nous n'avons pas réussi à descendre à de telles résolutions malgré l'existence de terrasses bien planes et de taille suffisante.

La topographie des couches a été présentée pour différentes conditions de dépôt. Ces résultats semblent confirmer que la vitesse de dépôt et l'épaisseur des couches ont beaucoup d'incidence sur la morphologie des surfaces. En particulier, les vitesses lentes de dépôt donnent des couches plus compactes et mieux organisées qu'avec de grandes vitesses. L'analyse plus détaillée de ces résultats reste extrêmement complexe et nécessiterait la mise en œuvre et la caractérisation d'autres dépôts avec des conditions de croissance différentes. L'évolution de la topographie permet de donner des informations sur les mécanismes de croissance mis en jeu. Cependant, la grande différence des images obtenues laisse prévoir la complexité de l'étude complète de ces couches.

Nous avons ensuite présenté la caractérisation Raman des couches minces de B3 et B5 neutres et dopés. Les espèces créées après dopage ont clairement été identifiées comme des radicaux cations $B3^{\bullet+}$ et des diradicaux dication $B5^{2(\bullet+)}$. Malgré l'existence sur les couches minces de différentes structures cristallographiques détaillées chapitre III, après dopage, aucune différence significative n'a été observée par diffusion Raman. Sur La base de ces résultats, nous avons entrepris une caractérisation électrique des couches réalisées dans ce chapitre. Les résultats vont être présentés dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] J. Cornil, J. L. Brédas, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 295.
- [2] Ch. Ehrendorfer, A. Karpfen, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 5341.
- [3] G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, D. Fichou, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 11399.
- [4] A. G. MacDiarmid, Y. Zhou, J. Feng, *Synth. Met.*, **100** (1999) 131.
- [5] W. J. Zhang, J. Feng, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **84** (1997) 119.
- [6] S. Folch, A. Gruger, A. Régis, R. Baddour-Hadjean, P. Colomban., *Synth. Met.*, **101** (1999) 795.
- [7] J.J.M. Halls, D.R. Baigent, F. Cacialli, N. C. Greenham, R.H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes., *Thin Solid Films*, **276** (1996) 13.
- [8] A. A. Berlin, N. A. Bach, E. I. Merkulov, A. V. Vannikov, I. M. Shcherbakova and M. I. Cherkashin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., in Russian* (1969) 2345.
- [9] L. Athouël, M. T. Riou, G. Froyer, G. Louarn, S. Lefrant, A. Siove, C. Chevrot, *J. Chim. Phys.*, **89** (1992) 1271.
- [10] D. Sarid, V. Elings, *J. Vac. Sciences Technology B*, **9** (1991) 431.
- [11] E. Punkka, K. Laakso, H. Stubb, K. Levon, W. Y. Zheng, *Thin Solid Films*, **243** (1994) 515-520.
- [12] M. I. Boyer, *Rapport de Stage de D.E.A de l'Université de Nantes*, (1995).
- [13] IL 800, Deposition Controller Applications Manual (Alcatel).
- [14] L. Athouël, *Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges*, (1992).
- [15] V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, A. A. Nekrasov, A. V. Vannikov, *J. Electroanal. Chem.*, **372** (1994) 57.
- [16] A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, , A. V. Vannikov, *Synth. Met.*, **65** (1994) 71.
- [17] Y. Pauleau (Ed.), *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishing, 290 (1995).
- [18] J. K. Bining, *Phys. Scripta T* **19** (1987) 53.
- [19] C. A. J. Putman, K. O. Van der Werf, B. G. De Grooth, N. F. Van Hulst, J. Greve, *Appl. Phys. Lett.* **64** (18) (1994) 2454.
- [20] P. Maivald, H. J. Butt & al., S. A. C. Gould, *Nanotechnol.* **2** (1991) 103.
- [21] P. Lemoine, J. Mc Laughlin, *Thin Solid Films*, **339** (1999) 258-264.
- [22] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [23] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, Ch. Gerber, L. Howald, H. J. Güntherodt, *Probe Microsc.*, **1** (1997) 3.
- [24] T. Uchihashi, Y. sugawara, T. Tsukamoto, M. Ohta, S. Morita, M. Suzuki, *Phys. Rev., B* **56** (1997) 9834.
- [25] R. Pérez, M. C. Payne, I. Štich, K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 678.
- [26] N. Sasaki, M. Tsukada, R. Tamura, K. Abe, N. Sato, *Appl. Phys., A* **66** (1998) S 287.
- [27] P. Gleyzes, P. K. Kuo, A.. C. Boccara, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 2989.
- [28] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R. G. Winkler, P. Reineker, O. Marti, *Nanotechnology*, **6** (1995) 40.

- [29] B. Anczykowski, D. Krüger, H. Fuchs, *Phys. Rev., B* 53 (1996) 15485.
- [30] A. Kühle, A. H. Sørensen, J. Bohr, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 6562.
- [31] F. J. Giessibl, *Phys. Rev., B* 56 (1997) 16010.
- [32] R. Boisgard, D. Michel, J. P. Aimé, *Surf. Sci.*, 401 (1998) 199.
- [33] N. Sasaki, M. Tsukada, *Sci. Rep. RITU Ser., A* 44 (1997) 1.
- [34] N. Sasaki, M. Tsukada, R. Tamura, K. Abe, N. Sato, *Appl. Phys., A* 66 (1998) S 287.
- [35] M. Tsukada, N. Sasaki, R. Tamura, N. Sato, K. Abe, *Surf. Sci.*, 401-403 (1998) 355.
- [36] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, (1985) 122.
- [37] B. D. Ratner, V. V. Tsukruk, *Scanning Probe Microscopy of Polymers*, American chemical society, Division of polymer chemistry, Washington, DC, 1998.
- [38] J. Fraxedas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *Applied Surface Science* 144-145 (1999) 623-626.
- [39] S. Quillard, B. Corraze, M. I. Boyer, E. Fayad, G. Louarn, G. Froyer, *Journal of Molecular Structure*, 596 (2001) 33-40.
- [40] R. E. Cameron, S. K. Clement, International Patent Application, WO (1991) 11480.
- [41] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1145-1146.
- [42] S. Cordoba de Torresi, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, *SPIE Proc.*, 34 (1990) 1272.
- [43] Z.P. Potev'eva, L.A. Chetkina and V.V. Kopilov, *Kristallografiya.*, 21 (1976) 312.
- [44] E. Fayad, B. Corraze, G. LOUARN, S. Quillard, H. D. Santana, *IEEE Cat.*, 493 (2001) 111-115.
- [45] M. I. Boyer, *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes*, (1998).

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES : Applications capteurs

V.1 – LES CAPTEURS CHIMIQUES

V.1.1 – Généralités

Les capteurs d'espèces chimiques (tels que les gaz) utilisant des semi-conducteurs inorganiques comme SnO_2 ou ZnO ont connu un réel essor durant ces vingt dernières années sans doute parce qu'ils apportent une solution économique pour la détection de certains gaz, en particulier les gaz de combustion^[1]. D'un coût de fabrication plutôt réduit, ces capteurs présentent néanmoins plusieurs inconvénients. Non spécifiques et peu sensibles lorsqu'ils sont exposés à des faibles quantités d'espèces toxiques, ils sont en revanche très sensibles à l'humidité. La solution consiste à les utiliser à une température d'environ 300°C , mais la consommation électrique du système est alors un frein à leur utilisation. Il faut noter qu'une certaine spécificité peut cependant être apportée par l'incorporation de catalyseurs. Parmi les dernières évolutions, l'utilisation de systèmes micro-usinés a permis de réduire la consommation électrique globale des nouveaux capteurs à semi-conducteurs^[2].

La volonté d'obtenir des capteurs fonctionnant à température ambiante et ayant une grande sensibilité pour de faibles concentrations d'espèces chimiques a été le moteur des premières recherches sur les capteurs à base de polymères conducteurs électroniques. Depuis, de nombreux progrès technologiques ont permis d'arriver à la commercialisation récente par les sociétés Neotronics Scientific^[3] Ltd et AromaScan Ple^[4] de deux modèles de "nez" et "langues" électroniques utilisant des polymères conducteurs.

L'utilisation des polymères conducteurs électroniques (PCE) pour la détection d'espèces chimiques avait suscité dès les années 80 un très fort enthousiasme. Les difficultés rencontrées liées en particulier au manque de réversibilité, aux problèmes de stabilité atmosphérique des polymères conducteurs ont contribué à l'effritement progressif de l'intérêt général. Depuis quelques années, ce domaine connaît un nouvel essor qui apporte de nouvelles solutions à des problèmes de détection difficiles. Ainsi, des capteurs d'hydrazine à l'échelle du ppb ont été récemment fabriqués. La détection de vapeurs d'alcools ou de solvant ainsi que l'identification d'arômes particuliers ont été réalisés par différentes méthodes

dont la plus évoluée est l'utilisation de « nez électroniques ». Leur prix les rapproche néanmoins plus des appareils d'analyse haut de gamme que des détecteurs même perfectionnés.

Les PCE sont un milieu efficace pour la détection d'espèces chimiques basée sur les changements électroniques qui se produisent dans les films des polymères avec l'adsorption de la phase gazeuse des vapeurs électroniquement actives. Les changements de la conductivité électrique observés dans les PCE sont ordinairement ou communément attribués aux interactions des vapeurs électroniquement actives soit avec la chaîne polymère soit avec les molécules du dopant incorporées à l'intérieur du film, ce qui change la mobilité et/ou le nombre des porteurs libres (charges).

V.1.2 – Étude bibliographique – contexte international

Ces dernières années, une attention particulière a été portée à l'utilisation de polymères conducteurs dans des capteurs chimiques comme couche active pour la détection de vapeurs organiques. Les paramètres actifs dans ces capteurs sont soit la variation de la fonction de travail^[5-7], la variation de résistance électrique^[8-10] ou du coefficient d'absorption optique^[11] des polymères. Cependant, aucune explication satisfaisante n'est actuellement proposée sur le mécanisme d'interaction entre les vapeurs organiques chimiques et les polymères conducteurs.

Les premiers essais d'utilisation des polymères conducteurs électroniques (PCE) pour la détection d'espèces chimiques s'appuient sur les propriétés redox de ces matériaux. En effet, certaines espèces chimiques créent une variation du taux de dopage du PCE, entraînant alors une rapide évolution de la conductivité électrique et de l'absorption optique du matériau utilisé pour confectionner le capteur.

Les capteurs actuels sont principalement basés sur l'étude des variations de la résistance électrique d'un film de PCE lors de l'exposition à des espèces comme NH_3 , H_2S ou NO_2 . Les donneurs d'électrons comme NH_3 ou H_2S diminuent la densité de porteurs de charges entraînant alors une augmentation de la résistance électrique du capteur. A l'inverse, NO_2 tend à extraire des électrons, augmentant alors la densité de porteurs de charge et donc la conductivité.

Les charges sur les chaînes de polymères sont mobiles, et se déplacent le

long du squelette carboné et conjugué du polymère. La conductivité du polymère est liée à la formation de complexes à transfert de charges, de type (P^+X^-) , où P^+ dénote le polymère et X^- l'ion dopant. Le contre ion est connu pour affecter la conductivité soit par modification de la morphologie du complexe dopant-polymère, soit en modifiant la concentration de défauts chimiques ou en modifiant l'état d'oxydation du polymère^[12-13] Dans le cas de la polyaniline, les défauts prennent la forme soit de polarons ou bipolarons^[14-15], ceci en fonction du taux de dopage.

On note aussi une intense recherche sur l'utilisation de polyaniline pour la réalisation de biocapteurs.

Tous les polymères conducteurs présentent un fort caractère redox réversible. Parmi tous les polymères, la polyaniline (PANI) a été récemment très largement étudiée à cause de son mécanisme unique de conduction et de sa grande stabilité vis-à-vis de l'environnement. La polyaniline conductrice a été étudiée comme matériau sensible à différentes vapeurs comme le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le benzène^[16] où l'effet de ces vapeurs sur les propriétés électroniques de la polyaniline ont été étudiées. Les polymères conducteurs ont aussi été utilisés comme couches sensibles dans les microcapteurs chimiques^[17] où il a été observé que des clusters métalliques augmentent la sensibilité des polymères aux vapeurs d'HCN et de H_2 .

L'équipe de Nylander (1989)^[18] a été l'une des premières à concevoir un capteurs d'ammoniac fonctionnant sur ce principe. La résistance de ce capteur variait de plusieurs décades lorsqu'il était exposé au gaz. Le polypyrrole a été le premier matériau actif envisagé. D'autres groupes de chercheurs se sont intéressés très tôt aux PCE pour la détection des gaz et des vapeurs. Bartlett et ses collaborateurs ont ainsi étudié quatre polymères différents (polypyrrole, polyaniline poly-N-méthylpyrrole et poly-5-carboxyindole) exposés à des vapeurs d'alcools, d'acétone, d'éther et de toluène^[19-21]. Le meilleur comportement du poly-5-carboxyindole a été mis en évidence. Toutefois comme le soulignent les auteurs, ces résultats doivent être relativisés car ils correspondent à des polymères synthétisés par voie électrochimique dans des conditions particulières. Un changement de contre-ion, par exemple, pourrait suffire à modifier la réponse à une vapeur. Afin de pouvoir déposer des films de PCE, des circuits de type peignes interdigités ont été utilisés.

Miasik et ses collaborateurs ^[22] ont par exemple étudié les variations de la résistance électrique d'un film de polypyrrole électrodéposé entre deux peignes interdigités, lors de l'exposition à des gaz comme NH₃, H₂S ou NO₂. Le polypyrrole étant dopé p, les gaz donneurs d'électrons comme NH₃ ou H₂S diminuent la densité de porteurs de charges entraînant alors une augmentation de la résistance électrique du capteur. A l'inverse, NO₂ tend à extraire des électrons, augmentant alors la densité de porteurs de charge et donc la conductivité. Les réponses des capteurs varient en fonction de la concentration de gaz.

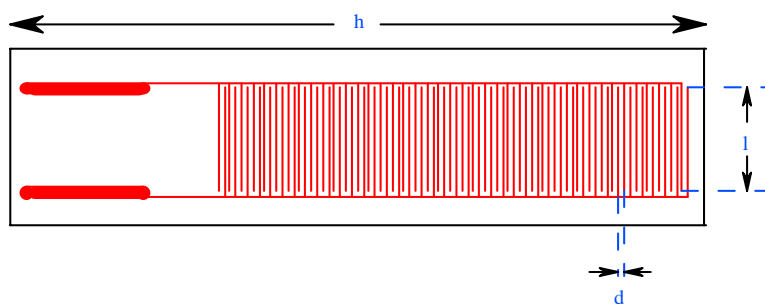
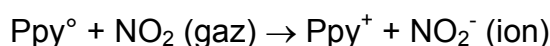


Figure V.1 : exemple d'électrode interdigitée sur un substrat de verre.

Yoneyama ^[23-25] et ses collaborateurs ont montré l'effet positif d'un dédopage préalable sur la sensibilité de films de polypyrroles à des gaz comme NO₂, PCl₃ et SO₂ à température ambiante. Dans le cas du dioxyde d'azote, une étude par spectroscopie FT-IR^[26] a mis en évidence que les variations de conductivité provenaient du dopage chimique du polymère par les ions NO₂⁻ suivant le mécanisme schématique suivant :



Où Ppy[°] symbolise le polymère à l'état neutre et Ppy⁺ le polymère dopé p. Les mêmes auteurs n'ont en revanche pas observé le même comportement pour des films de polythiophène. En effet, les variations de conductivité semblent beaucoup plus irréversibles lorsque l'on expose ces films à des gaz comme NH₃ ou H₂S. Lorsque l'on considère un film de poly(p-phénylène vinylène) exposé à des vapeurs

d'ammoniac, on observe un comportement inverse par rapport au polypyrrole ou au polythiophène. En effet, l'ammoniac provoque dans ce cas une augmentation de la conductivité ^[27]. Aucune explication de ces différences n'est avancée par les auteurs.

Pour les variations de conductivité observées lors de l'exposition à des vapeurs n'ayant pas de caractère particulier donneur ou accepteur d'électrons (par exemple des solvants organiques), un autre mécanisme a été proposé. Salter ^[28] et ses collaborateurs ont étudié les variations de conductivité du polypyrrole dopé avec des ions bromures (Br⁻) ainsi que les changements de masse correspondants à l'aide d'une microbalance à quartz. Leurs résultats suggèrent un mécanisme mettant en jeu un gonflement de la matrice de polymère conducteur. Charlesworth et ses collaborateurs ont poussé le raisonnement plus loin en étudiant en particulier la variation de résistance ($[\Delta R/R] \div [\Delta M/M]$) d'échantillons de polypyrrole/p-toluènesulfonate. Ils ont mis en évidence que la variation de résistance spécifique pouvait être corrélée directement à la constante diélectrique de la vapeur. Les changements les plus importants sont donc observés pour des vapeurs d'eau et de méthanol. Leur explication s'appuie sur le modèle des sauts aléatoires (variable range hopping) qui sont à l'origine de la conductivité via un mécanisme de transfert électronique. Une théorie récente ^[29] permet de relier la vitesse de transfert électronique à la constante diélectrique du solvant pour aboutir à une relation de la forme :

$$\ln\left(\frac{\Delta R/R}{\Delta M/M}\right) = f\left(\frac{1}{\varepsilon_s}\right)$$

où ε_s désigne la constante diélectrique de la vapeur (solvant). S'appuyant sur ces résultats intéressants, Kunugi et ses collaborateurs ^[30] ont réalisé un capteur associant la mesure de résistance à celle de la variation de masse (sur le principe de la microbalance à quartz). Le capteur ainsi réalisé permet de détecter la présence de vapeurs d'alcools et de reconnaître leur nature. Les essais ont été menés sur des alcools aliphatiques linéaires C_nH_{2n+1}OH pour n allant de 1 à 4. En accord avec les résultats de Charlesworth, les variations de résistance spécifique sont d'autant plus grandes que n est petit.

G. E. Collins et L. J. Buckley ont étudié l'application des PCE comme détecteurs, en utilisant des substrats en PET (poly(éthylène téréphthalate)) ou en

polyamide sur lesquels ils ont déposé une couche homogène de PCE, i.e. polypyrrole ou polyaniline. La couche de polymère est déposée par le processus de polymérisation dans une solution in-situ où le dopant est incorporé simultanément aux monomères. Les détecteurs chimiques construits par cette méthode ont de nombreux avantages.

Comme nous venons de le voir, les polymères conducteurs électroniques ont été étudiés principalement en présence de certains gaz ou vapeurs : NH_3 , H_2S , vapeurs d'alcool et de solvants aromatiques ainsi que les gaz de combustion du type CO , CO_2 et CH_4 . C'est d'ailleurs l'un des atouts de ces matériaux par rapport aux semi-conducteurs inorganiques qui eux répondent modérément à ces gaz. Les besoins en capteurs spécifiques ont cependant amené certains auteurs à se pencher sur ces autres gaz. Le monoxyde de carbone n'a donné lieu qu'à peu de publications. Weddingen a été le premier à mettre en évidence l'influence des groupes fonctionnels (par exemple nitro ou aromatiques) sur la sensibilité et la sélectivité vis à vis de gaz comme O_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Ses travaux ont porté sur des poly(p-phénylène-azométhines) fonctionnalisés ^[31] déposés en couches de 5 à 30 μm sur des réseaux d'électrodes interdigitées. Plus récemment, Liu ^[32] et ses collaborateurs décrivent la fabrication et les propriétés d'un capteur de monoxyde de carbone à partir d'un film de polypyrrole/Nickel phtalocyanine tétrasulfonate déposé également sur un réseau d'électrodes interdigitées. Le capteur ainsi réalisé subit une variation de 6.5 % de sa résistance électrique lors de l'exposition à un flux d'air contenant 500 ppm de CO . Cette réponse est réversible malgré une légère dérive de la ligne de base. Cependant, il faut préciser que ces résultats intéressants ont été obtenus à une température de fonctionnement du capteur de 300°C. En dessous de cette température, la sensibilité est très faible. Ces conditions très spéciales réduisent l'intérêt que l'on pourrait porter à ce capteur dans la mesure où il est globalement moins sensible qu'un semi-conducteur inorganique tout en conservant son principal défaut : sa température d'utilisation élevée.

En 1998, Philippe Schottland a publié un travail bibliographique complet sur les capteurs chimiques à base de PCE avant de développer dans sa thèse tout un travail sur les matières actives (à base de PEDOT) pour la détection incendie. ^[33, 34]. Depuis 1999, de nombreuses études sur les capteurs et bio-capteurs constitués de polymères conducteurs électriques comme le polypyrrole, la polyaniline, le

polythiophène ont été étudiés, alors que leurs réponses à différentes espèces chimiques sont mesurées par diverses méthodes ^[35-44].

Tout récemment, M. Matsuguchi et al. ^[45] ont étudié l'effet de gaz NH_3 sur la conductivité électrique de quatre types de films composites de polyaniline-matrice polymère isolante. En particulier, le composite (polyaniline-poly(méthyle méthacrylate) préparé avec du toluène est déposé par tournette sur des substrats d'aluminium possédant des électrodes d'or interdigitées. Ces films sont chauffés sous vide à 60 °C pour 1 heure afin d'obtenir des couches actives sensibles à NH_3 et ceci à la température ambiante. La conductivité électrique de ces films décroît en les exposant au gaz de NH_3 . Ce mécanisme est expliqué par l'effet de compensation. Lorsque l'émeraldine sel conducteur est exposé au gaz NH_3 , le film est partiellement dédopé, ce qui conduit à une diminution de la conductivité électrique. Les auteurs constatent que les caractéristiques de détection dépendent de la nature de l'espèce dopante. Où ce capteur a montré une réponse rapide et une bonne réversibilité. Tel que le temps de réponse est de 4 min et la réversibilité est proche de 1 minute pour une concentration de 500 ppm de NH_3 . Il reste sensible pour les faibles concentrations de NH_3 et la limite de détection est inférieure à 10 ppm.

S. Wu et al. ^[46] ont essayé de bien comprendre le mécanisme des interactions entre les molécules de NH_3 et les films de PANI. Lorsque les molécules de NH_3 arrivent sur la surface de PANI semi-conducteur, émeraldine sel, elles s'approchent des groupes NH de l'émeraldine sel, interagissent avec eux, et prennent les protons pour former le NH_4^+ , énergétiquement plus favorable. Donc l'émeraldine sel se réduit en émeraldine base. Cependant, H. Hu et al. ^[47-49] ont montré que dès que l'on arrête dans la chambre de détection l'alimentation de NH_3 , et la remplace par de l'azote, le NH_4^+ se décompose en ammoniac plus proton. Ce dernier adhère à l'état émeraldine base de PANI, et rétabli le niveau initial de dopage, émeraldine sel. Ce qui donne l'effet de réversibilité de l'adsorption de l'ammoniac sur la surface de PANI.

Zhe Jin et al. ^[50, 51] ont développé un capteur optique d'ammoniac à base de la polyaniline. Le film de PANI était déposé sur une surface de polyéthylène par oxydation chimique du monomère d'aniline à la température ambiante. Les capacités du film de PANI à détecter le gaz d'ammoniac étaient étudiées en utilisant la spectroscopie d'absorption optique. Un changement significatif est observé dans le

spectre d'absorption du film après qu'il soit exposé à l'ammoniac. Les capteurs optiques d'ammoniac ont un temps de réponse inférieure à 15 sec et un temps de régénération rapide inférieure à 2 min à la température ambiante. Ces types de capteurs ont une limite de détection de 1 ppm avec une gamme de détection dynamique de 1 à 18000 ppm.

Dan Xie et al. ^[52] ont fabriqué des capteurs des gaz à base de PANI par la technologie Langmuir-Blodgett (LB). Ils ont étudié la sensibilité et le temps de réponse de ces films sous NO₂. Le temps de réponse au NO₂ et le changement relative de la conductivité de ces films augmentent avec l'épaisseur. Le temps de réponse d'un film de trois couches auto-assemblées est de 10 sec pour 20 ppm de NO₂, tandis que celui de deux lamelles est 8 sec.

C. K. Tan et al. ^[53] ont utilisé la spectroscopie UV-visible, et les mesures de la conductivité pour caractériser les interactions entre le vapeur du méthanol et la polyaniline. La polyaniline était préparée sur des substrats de verre en utilisant la procédure développée par MacDiarmid et Epstein ^[54]. En particulier, les mesures de la conductivité Les mesures de la méthode à 4-pointes montraient que l'émeraldine sel séché sous vide avait une conductivité de 7 S.cm⁻¹. Tandis que, celle en présence du méthanol était 25 S.cm⁻¹.

Quand l'émeraldine sel est exposé au vapeur du méthanol, sa conductivité électrique et le nombre de spins augmentaient. L'augmentation du nombre de spins et de la conductivité suggère que les polarons sont plus délocalisés. L'augmentation de la conductivité indique que les polarons supplémentaires sont formés de l'oxydation des unités de polymères neutres plutôt que la réduction des bipolarons chargés. Cependant, il est reconnu qu'une partie de l'ascension observée dans la conductivité peut avoir été due à la conduction ionique, avec le méthanol suppléant comme un solvant pour les ions de chlore utilisés pour doper le polymère. La protonation de l'azote du cycle quinoïde, en amenant un proton H⁺ sur le site (=N-), restreint le nombre des possibilités de liaisons hydrogène, empêchant le méthanol de former un pont entre deux chaînes de polymères.

Tandis que pour l'émeraldine base légèrement dopée, c'est le contraire. Où son caractère métallique, sa conductivité électrique et le nombre de spins diminuaient. Par conséquent, il apparaît que le vapeur du méthanol réduit le nombre

d'espèces chargées mobiles dans l'émeraldine (polarons et bipolarons). Ceci peut être due soit à l'oxydation/réduction des espèces chargées aux états neutres ou soit à leur localisation seulement sur quelques cycles aromatiques et quinoïdes. Les résultats indiquent que l'hydrogène du méthanol s'attache à deux emplacements sur l'émeraldine base tel qu'il est capable de former un pont entre les chaînes provoquant un vrillage (twisting). Ceci empêche les quelques polarons restants de se déplacer sur les unités de monomères (figure V..

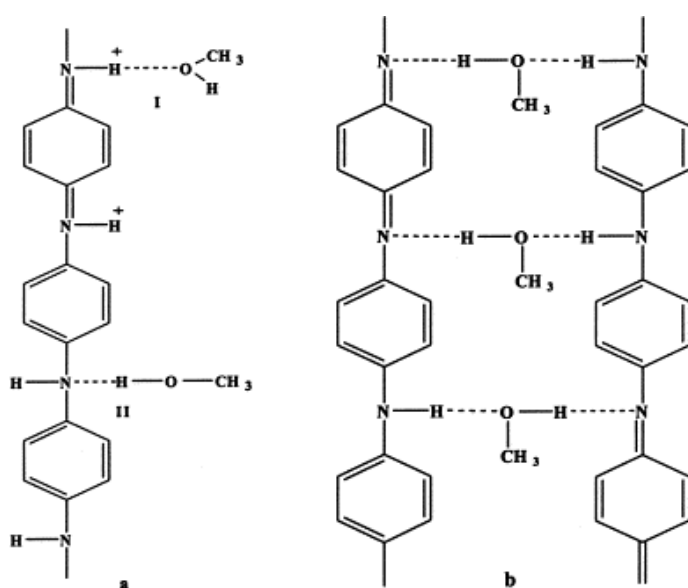


Figure V..1 : Schéma représentative des interactions de liaisons d'hydrogène proposées entre la vapeur du méthanol et (a) l'émeraldine sel et (b) l'émeraldine base.

Au laboratoire de l'Université São Paulo (USP), un capteur d'ammoniac à base de polypyrrole dopé avec des anions amphiphiles est actuellement développé pour travailler en milieu liquide, en vue d'application dans le champ biomédical. Le capteur présente une bonne sensibilité, une large gamme linéaire de détection et une réponse rapide. Ce travail est développé par le Dr. L.H. Dall Antonia. On peut citer aussi L'utilisation des polymères conducteurs pour la détection d'espèces hautement toxiques comme l'hydrazine et la monométhylhydrazine. (composés fréquemment employés par l'industrie militaire). Des films minces de poly(3-hexylthiophène) ont présenté une variation relative de résistance électrique d'environ +300% du capteur exposé à une concentration de 10 ppb [Ellis, 1996]. Citons enfin, la réalisation récente de réseaux de capteurs qui sont sensés agir comme des nez électroniques. Les travaux de Guadarrama *et al.* (2001) ont ainsi permis de développer un dispositif permettant de contrôler les arômes, la qualité et la variété de

différentes huiles d'olives à partir de 16 capteurs différents, tous à base de PCE. C'est sur ce principe que fonctionnent les nez électroniques commerciaux vendus par les sociétés Aromascan et Neotronics.

Aujourd'hui, la recherche de nouveaux matériaux polymères électriquement et optiquement sensibles aux gaz et molécules en solution se poursuit dans de nombreuses universités afin d'améliorer la réversibilité, rapidité et sélectivité de ces capteurs. Que ce soit dans le domaine de l'environnement, de l'agroalimentaire, de la chimie, ou de la détection incendie, la reconnaissance des espèces chimiques est primordiale pour la protection des individus.

V.1.3 – Objectifs Scientifiques

Afin d'aboutir au développement industriel de capteurs à base de polymères conducteurs électroniques, nous nous proposons d'acquérir les connaissances expérimentales et technologiques sur la réalisation des couches actives et sur les techniques de mesure des signaux électriques et optiques induits lors de la présence d'espèces chimiques. Des études plus fondamentales sur les mécanismes de transport électrique et sur les raisons qui mènent à la haute conductivité sont envisagées en parallèle. La synthèse, la mise en œuvre et la caractérisation des PCE ainsi que l'acquisition de mesures électriques sont des techniques connues et maîtrisées au laboratoire.

Différentes études ont déjà commencé dans le cadre de la thèse d'Elaine PAVINI CINTRA, étudiante Brésilienne en thèse « Sandwich » à l'IMN. Le projet de thèse de Mme Cintra est directement connecté au développement de capteur car le polymère étudié peut être utilisé comme matrice pour immobiliser les molécules (enzymes ou complexes), et ceci grâce à la présence de groupes fonctionnels « libre ». Elle a mis en évidence les différentes étapes à maîtriser pour aboutir au développement de capteurs. Dans le cadre de cette activité au laboratoire, nous souhaitons poursuivre et renforcer ces recherches par une approche plus technologique sur les points suivants :

- Le choix et la synthèse de polymères et d'oligomères conducteurs solubles,

- la détermination des paramètres physiques, chimiques et électrochimiques (conditions de dopage,...) permettant d'aboutir à de bonnes propriétés et des sensibilités électrique et optique,
- la recherche des meilleures techniques pour la réalisation des couches minces d'oligomères et de polymères. Etablir des corrélations entre paramètres physiques, morphologiques et sensibilité électrique ou optique,
- la mise en place d'un système de mesures électriques « in situ » permettant d'étudier le comportement des polymères ou oligomères électroactifs en présence de différentes espèces chimiques, à différentes concentrations et différentes températures (urée, glucose et l'oxalate,...)
- de proposer et d'étudier des solutions technologiques fiables pour la réalisation de capteurs prototypes.
- Enfin, en tenant compte du retour d'expérience, d'établir un protocole expérimental précis et reproductible devant conduire à l'optimisation des matériaux, des techniques de dépôts et enfin, de réaliser des capteurs prototypes industriellement et économiquement réalistes.

Tous ces points ne seront abordés dans cette thèse qui rentre dans un projet plus large, néanmoins nous avons démarré les deux premiers points suivants :

- ***synthèse et caractérisations des polymères et oligomères***
- ***dépôt des polymères – réalisation des couches actives***

L'étape suivante sera la réalisation de circuits constitués d'un réseau d'électrodes inter-digitées, la principale difficulté sera d'arriver à déposer le polymère de manière aussi homogène que possible.

- ***Réalisation des capteurs***

La réalisation du dispositif utilisé pour former le capteur sera la partie la plus technologique du projet. En effet, il faut pouvoir imaginer le dispositif qui soit à la fois le plus commode mais aussi le plus rentable dans le cadre d'une éventuelle industrialisation. L'application industrielle envisagée a pour cible principale les utilisateurs de capteurs de type semi-conducteurs inorganiques. Ces produits étant relativement peu chers, il est donc nécessaire de rester au moins dans le même ordre de prix. La simplicité doit alors être un souci constant. Simplicité d'utilisation du

capteur mais aussi simplicité de fabrication.

Outre les contraintes d'ordre économique, d'autres problèmes se posent. En premier lieu l'impédance du capteur ne doit pas être trop élevée donc dans tous les cas inférieure à 50 M Ω . En effet, un capteur à haute impédance nécessiterait l'utilisation d'une électronique de mesure plus précise (donc plus onéreuse).

➤ **Tests de détection**

Nous avons choisi d'effectuer un test de détection. Nous commencerons par des vapeurs d'acide chlorhydrique. Rappelons par exemple, qu'en cas une forte quantité d'HCl se dégage, un gaz corrosif qui semble pouvoir être facilement détecté par nos capteurs d'après les essais que nous avons menés dans la thèse. Rappelons que notre objectif n'est pas de doser avec précision les quantités d'espèces contenues dans l'environnement mais d'en détecter une présence supérieure à la normale.

V.2 – MÉCANISMES DE CONDUCTION DANS LES STRUCTURES MÉTAL/POLYMÈRE/MÉTAL

A l'interface métal/isolant, la circulation des électrons dépend du niveau de Fermi des matériaux en présence. A la mise en contact, les électrons libres circulent jusqu'à atteindre l'équilibre, et les niveaux de Fermi s'alignent. Le transfert de charge entre les matériaux crée un déficit d'électrons (et donc une zone de charge d'espace positive) d'une part et un excès de l'autre (zone de charge d'espace négative). Cette zone double constitue la barrière de potentiel de contact entre deux matériaux et empêche de nouveaux transferts de charge dans les deux directions en l'absence de champ électrique. Suivant la grandeur des travaux de sortie mise en jeu, il peut y avoir plusieurs sortes de contacts électriques.

V.2.1 – Effet tunnel

Si le champ électrique appliqué à la structure métal/isolant/métal est suffisamment important, la largeur de la barrière de potentiel au contact peut être

réduite jusqu'à permettre aux porteurs de charges le passage dans la bande de conduction par effet tunnel.

Le taux d'émission des porteurs dépend à la fois de la densité des états localisés $N(E)$ et du coefficient de transmission de la barrière $P(E)$. On peut donc écrire la densité de courant :

$$J(E) = q \int N(E) f(E) P(E) v(E) dE, \quad (1)$$

Où E est l'énergie, q est la charge élémentaire, $f(E)$ est la fonction statistique de Fermi-Dirac et $v(E)$ est la vitesse des porteurs.

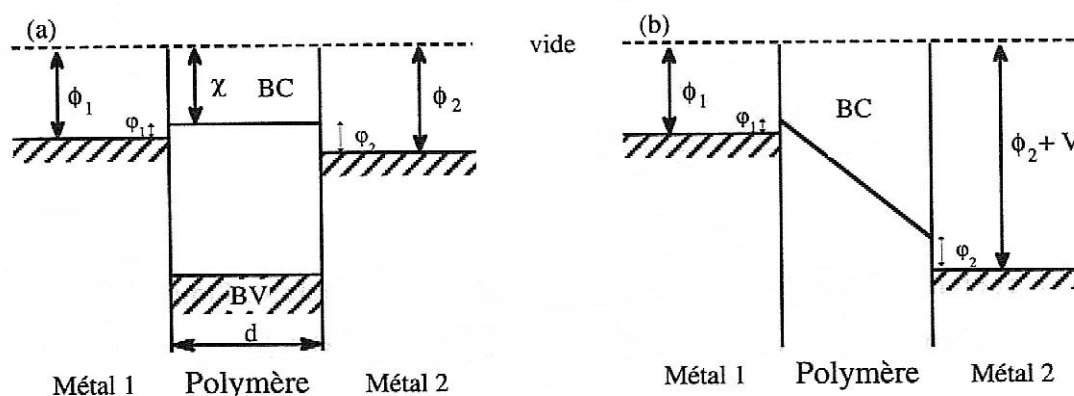


Figure.V.2 : Schémas de bande d'une structure métal/isolant/métal (a) sans et (b) avec une différence de potentiel appliquée entre les électrodes.

L'ensemble des paramètres impliqués dans cette équation (piégeage des charges, charges d'espaces, pénétration du champ...) rend l'évaluation délicate, les calculs sont donc effectués dans l'hypothèse la plus simple en utilisant l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin et en supposant une forme simple pour la barrière de potentiel. Pour une barrière de forme rectangulaire de hauteur Φ , l'effet tunnel concerne principalement les états proches du niveau de Fermi et le coefficient de transmission s'écrit ^[33] :

$$P(E) = \exp \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{\Phi^{3/2}}{Eq} \right], \quad (2)$$

où E est le champ électrique appliqué, m^* est la masse effective des porteurs, q est la charge de l'électron et \hbar est la constante de Planck.

Aux faibles tensions, la densité de courant due à l'effet tunnel est de la forme :

$$\log(J / E) \propto \Phi^{1/2} \quad (3)$$

Aux tensions élevées ($V > \Phi / q$), la densité de courant est donnée par l'expression de Fowler-Nordheim ^[34] qui est de la forme :

$$J \propto E^2 \exp\left(-k/E\right), \quad (4)$$

avec

$$k = \frac{8\pi(2m^*)^{1/2}\Phi^{3/2}}{3qh}. \quad (5)$$

Le courant dû à l'effet tunnel dépend peu de la température. Simmons ^[55] a trouvé l'expression suivante pour la caractéristique thermique de la densité de courant :

$$J(T) = J(0) \left[1 + \frac{3.10^9 (LT)^2}{\Phi} \right], \quad (6)$$

où T est la température en Kelvin, L est la largeur de la barrière en Å et Φ la hauteur de la barrière en eV.

Dans le cas où l'effet tunnel concerne des états proches du niveau de Fermi, il est assisté thermiquement. Hill ^[56] suggère que les électrons peuvent être émis à partir de centres donneurs aux niveaux situés à proximité de la bande de conduction, la barrière de potentiel y est suffisamment faible pour permettre le passage dans la bande de conduction par effet tunnel.

Dans cette éventualité, l'effet tunnel peut avoir lieu sur une gamme d'énergie, et ne correspond plus à une valeur unique de l'énergie comme l'effet

tunnel classique. Le porteur émis dans la bande de conduction reste confiné dans la limite de cette bande jusqu'à ce qu'il soit recapturé par un autre centre ionisé. L'expression du courant dû à cet effet est de la forme :

$$\log(I) \propto \frac{B}{E^{2/3}T^{1/3}} \left(1 - \frac{C}{(TE)^{2/3}} \right), \quad (7)$$

Où B et C sont des constantes.

V.2.2 – Effet Schottky

Ce phénomène est associé à la fois aux effets de contact et aux effets du champ électrique appliqué. Considérons un électron situé à la distance x de la surface de l'électrode métallique supposé non chargée. La seule force à laquelle l'électron est soumis est la force image pour laquelle l'expression de l'énergie potentielle est :

$$\Phi_i(x) = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x}. \quad (8)$$

où ϵ_r est la permittivité relative du matériau.

Si on tient compte de la hauteur de la barrière de potentiel Φ à l'interface métal / polymère, l'énergie potentielle totale de l'électron est :

$$\Phi(x) = \Phi - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x}. \quad (9)$$

L'application d'un champ électrique à l'échantillon va abaisser la barrière de potentiel de l'électron :

$$\Phi_e(x) = -Eqx. \quad (10)$$

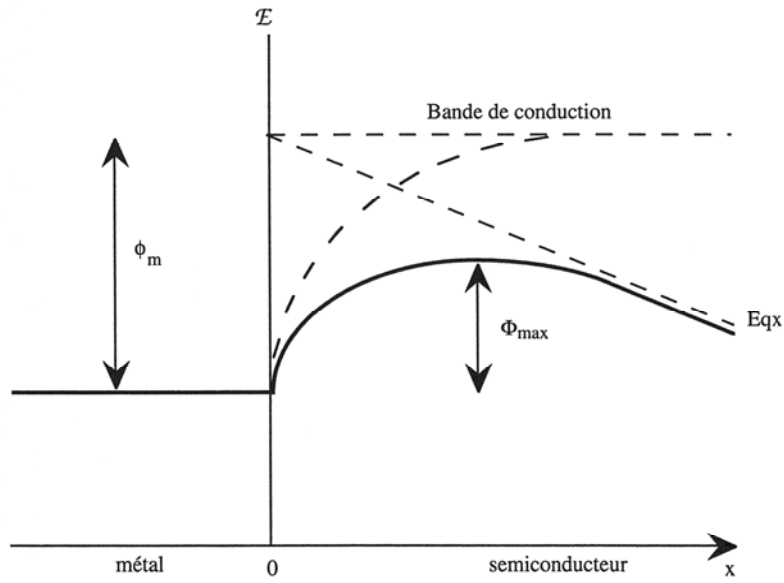


Figure .V.3 : Abaissement de la barrière de potentiel par effet Schottky.

Le potentiel total de l'électron situé à la distance x devient donc :

$$\Phi_t(x) = \Phi(x) - \Phi_e(x) = \Phi - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - Eqx. \quad (11)$$

Pour obtenir la position du maximum de la barrière de potentiel, dérivons l'expression (11) par rapport à x :

$$\frac{d\Phi_t}{dx} = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x^2} - Eq. \quad (12)$$

Le maximum se situe donc à $x_M = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E} \right)^{1/2}$, d'où la hauteur maximale de la barrière de potentiel :

$$\Phi_{\max} = \Phi - \left(\frac{Eq^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

La densité de courant à travers le contact étant proportionnelle au nombre de porteurs excités d'énergie Φ_{\max} , elle est de la forme ^[57] :

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-\Phi_{\max}}{kT}\right), \quad (14)$$

où A est la constante de Richardson ($120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^2$).

En reprenant la valeur de Φ_{\max} précédente, la densité de courant devient :

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-\Phi + \beta_s E^{1/2}}{kT}\right), \quad (15)$$

où $\beta_s = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2}$ est le coefficient de Schottky.

En conclusion, l'effet Schottky se traduit donc par une impédance linéaire de la racine carrée du champ électrique (et donc de la différence de potentiel pour un même échantillon) avec le logarithme de la densité de courant (ou du courant si on travaille avec des surfaces actives identiques). Les courbes $\log I = f(V^{1/2})$ doivent donc avoir des portions linéaires, ces portions restant parallèles et décalées les unes par rapport aux autres lorsqu'on fait varier la nature du métal constituant les électrodes. Elles sont par contre indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon.

V.2.3 – Effet Poole-Frenkel

Dans ce cas, on considère des électrons (ou des trous) activés thermiquement dans la bande de conduction à partir des donneurs de l'isolant (ou de la bande de valence à partir des niveaux accepteurs). L'énergie potentielle d'un tel centre supposée coulombienne est de la forme :

$$\Phi_d(x) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r x}. \quad (16)$$

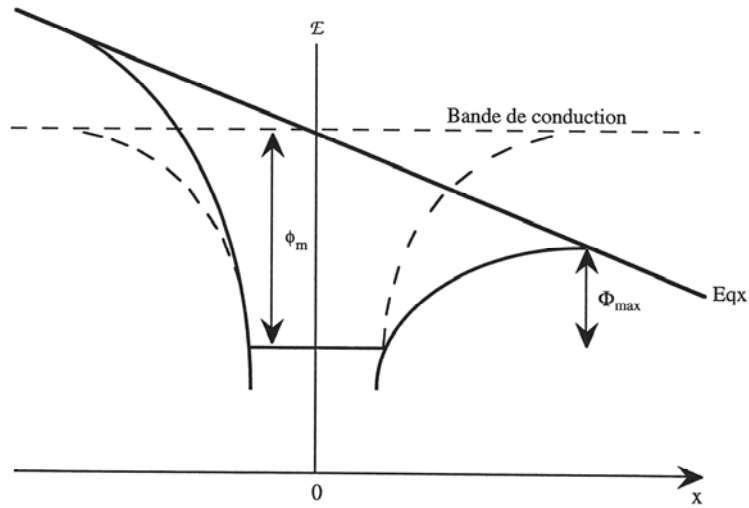


Figure V.4 : Effet Poole-Frenkel.

Pour simplifier, considérons le cas des électrons. Soit Φ la différence d'énergie entre la bande de conduction et un niveau donneur d'énergie E_d , le même raisonnement que pour l'effet Schottky permet d'écrire l'expression de la barrière de potentiel lorsqu'un champ électrique E est appliqué :

$$\Phi(x) = \Phi - \Phi_d(x) - Eqx,$$

soit

$$\Phi(x) = \Phi - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - Eqx. \quad (17)$$

Le maximum de la barrière sera alors :

$$\Phi_{\max} = \Phi - 2 \left(\frac{Eq^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

L'abaissement de la barrière de potentiel est le double de celui obtenu dans l'effet Schottky. Le nombre d'électrons excités dans la bande de conduction est proportionnel à $\exp\left(-\Phi_{\max}/kT\right)$, on peut écrire l'expression suivante pour la conductivité ^[58] :

$$\sigma = A \exp \left[\frac{-\Phi + \beta_{PF} E^{1/2}}{kT} \right], \quad (19)$$

avec

$$\beta_{PF} = 2\beta_S = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2}. \quad (20)$$

La densité de courant devient donc :

$$J = AE \exp \left[\frac{-\Phi + \beta_{PF} E^{1/2}}{kT} \right]. \quad (21)$$

Si les donneurs sont centrés sur l'énergie E_d par rapport à la bande de conduction, on peut écrire :

$$\Phi = E_c - E_d. \quad (22)$$

D'où l'existence d'un champ critique E_c pour lequel l'énergie d'activation s'annule. Ce champ est déterminé par :

$$E_c - E_d = \beta_{PF} E_c^{1/2}. \quad (23)$$

Ces relations montrent que les effets Schottky et Poole-Frenkel conduisent à la même dépendance du courant obtenu avec la tension appliquée. Cette identité ne doit pas masquer que l'on a affaire à deux mécanismes de conduction différents : l'effet Poole-Frenkel traduit un effet de volume avec un courant qui dépend de l'épaisseur de la structure alors que l'effet Schottky se rapporte à un effet d'interface lié à la nature du contact et ne doit pas dépendre de l'épaisseur de la couche.

V.3 – MODÈLES DE CONDUCTION UTILISÉS POUR LES OLIGOANILINES DOPÉS

V.3.1 – Introduction

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) a été utilisée dans différentes applications grâce à sa stabilité environnementale ^[59], sa bonne solubilité. De plus elle est facile à synthétiser dans les deux formes dopée et non dopée ^[60,61]. En dépit du large domaine d'applications, le phénomène de conduction dans les polymères conducteurs n'est pas bien appréhendé ^[62]. Les mesures expérimentales révèlent que la conductivité dans la polyaniline (PANI) est activée et décroît de plusieurs ordres de grandeur quand la température baisse en contraste avec le comportement attendu des métaux ^[60]. Cette forte dépendance de la température résulte d'une combinaison du modèle des îlots métalliques et du désordre microscopique (localisation des fonctions d'ondes électroniques) ^[63]. Dans le paragraphe suivant nous allons présenter les principaux modèles de conduction

pouvant être favorablement appliqués pour interpréter la conductivité électrique dans nos systèmes.

V.3.2 – Les différents modèles de conduction

Les modèles développés pour les matériaux conducteurs mettent en jeu différents processus de conduction liés à la structure électronique du matériau étudié^[65-67].

V.3.2.1 – Conduction limitée par la charge d'espace

La différence des travaux de sortie des électrodes et des niveaux d'énergie dans le polymère entraîne la formation d'une charge d'espace à chaque interface de la structure. Dans le cas d'une structure à vide ne contenant pas de pièges, les porteurs injectés demeurent libres et contribuent au courant de la charge d'espace. A l'inverse, les polymères présentent des défauts qui induisent la présence de pièges. Ces derniers peuvent capturer la plupart des porteurs injectés et réduisent ainsi le courant. La théorie de la charge d'espace^[68] prévoit un comportement ohmique des caractéristiques courant-tension pour des faibles tensions de polarisation : le champ électrique engendré par l'injection des charges reste faible devant celui dû à la tension de polarisation. Dans ce cas, la tension V appliquée entre deux contacts ohmiques $x = 0$ et $x = d$ est donnée :

$$V = \int_{x=0}^{x=d} \frac{J}{ne\mu} dx = \frac{J}{ne\mu} d, \quad (24)$$

Ce qui nous permet d'écrire la densité de courant sous la forme suivante :

$$J = ne\mu \frac{V}{d} = \sigma \frac{V}{d}, \quad (25)$$

D'où dans une première approche, on peut définir la conductivité ainsi :

$$\sigma = ne\mu \quad (26)$$

où :

- d est l'épaisseur du polymère,
- n représente la densité de porteurs (déterminée par la structure de bande, la position du niveau de Fermi et la température grâce à la fonction de Fermi-Dirac),
- μ est la mobilité des porteurs (la mobilité électronique reflète en fait la facilité avec laquelle une charge se déplace dans le système sous l'action du champ électrique). En toute rigueur, le terme de mobilité n'a de sens que dans le cas d'électrons délocalisés.
- V est la différence de potentiel extérieure appliquée sur le polymère (presque toute la tension appliquée se retrouve aux limites de la zone de charge d'espace).
- e est la charge des porteurs.

Lorsque la densité des porteurs injectés devient importante, le champ électrique résultant est supérieur à celui de la polarisation, la limite de la charge d'espace est atteinte. Le flux de courant est purement limité par la charge d'espace et la densité de courant est :

$$J = \frac{9}{8} \mu_{eff} \epsilon \frac{V^2}{d^3}, \quad (27)$$

où μ_{eff} est la mobilité effective des porteurs.

La présence des pièges réduit la conduction puisqu'une partie des charges est bloquée. L'effet des pièges peut être représenté par le rapport $\theta = \left(\frac{\text{charges libres}}{\text{charges piégées}} \right)$ et la densité de courant peut être exprimée par^[69] :

$$J = \frac{9}{8} \theta \mu_{\text{eff}} \varepsilon \frac{V^2}{d^3}. \quad (28)$$

La dépendance en fonction de la température T de la conductivité peut provenir de la dépendance du nombre de porteurs et/ou de celle de leur mobilité en fonction de la température.

V.3.2.2 – Transport cohérent : états non localisés

❖ **Les métaux**

Pour des métaux dits normaux, le niveau de Fermi est situé dans une bande de conduction où les états sont étendus. Le nombre de porteurs n est non nul à 0 K et ne varie pas avec la température. En revanche, la mobilité ne peut que décroître quand la température augmente. Celle-ci est due aux collisions des porteurs sur les défauts, sur des impuretés, avec des phonons, ou avec d'autres électrons... Pour une mobilité due aux collisions avec des phonons acoustiques, $\mu \propto 1/T$ autour de 300 K . On en déduit que σ diminue quand T augmente puisque $\sigma \propto \mu \propto 1/T$ et on retrouve le comportement caractéristique d'un métal avec $\rho \propto T$.

❖ **Les semi-conducteurs non dégénérés**

La conduction de ces matériaux se décrit par un modèle de bandes. Si le niveau de Fermi n'est pas dans une bande mais dans un gap (bande d'énergie interdite), le nombre de porteurs $n = 0$ à température nulle. La conductivité σ s'écrit alors :

$$\sigma = ne\mu = 0 \quad (29)$$

Quand la température augmente, on peut activer des porteurs de la bande de valence vers la bande de conduction. On a alors :

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad (30)$$

qui augmente fortement avec la température, où k_B est la constante de Boltzmann et E_G la valeur du gap c'est à dire l'énergie de la bande interdite entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

Bien que la mobilité μ diminue toujours quand la température augmente, cet effet est masqué par l'augmentation très rapide de n . Dans ce cas, on peut alors écrire pour la conductivité :

$$\sigma \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad (31)$$

où σ_0 est très faiblement dépendant de T .

Donc d'après ce qu'on voit ici, grâce à la mesure de résistivité en fonction de la température d'un semi-conducteur, on peut déterminer son énergie d'activation E_A ($E_A = 1/2 E_G$) et remonter à son gap E_G .

V.3.2.3 – Transport dans les conducteurs désordonnés : états localisés

Les raisons pour lesquelles on n'observe pas de comportement de type métallique, $\rho = \sigma^{-1} \propto T$, réside dans le fait que les porteurs sont localisés.

❖ **Notion de localisation**

Dans le cas d'états délocalisés, les porteurs ont une probabilité de présence, au sein de tout matériau cristallin, qui est non nulle : les porteurs sont

dans des états étendus. Ils sont décrits par des ondes de Bloch, ils ont perdu la mémoire de leur atome originel et seul leur vecteur d'onde associé importe.

Les fonctions de Bloch décrivent donc des états délocalisés, sans terme d'atténuation ni de diffusion : les porteurs ne sont pas diffusés par les ions du cristal parfait. Ils ne sont en fait diffusés que par les écarts à l'ordre parfait, notamment par ceux que constituent les défauts cristallins (désordre, joints de grain...). De façon élémentaire, si le nombre de ces défauts, où leur répartition en énergie, est suffisamment grand, les termes d'atténuation peuvent devenir importants et contribuer alors à la « localisation » des porteurs. Ces porteurs sont alors décrits par des ondes évanescentes qui « s'éteignent » exponentiellement à partir des centres de localisation. Ces ondes sont caractérisées par une longueur de localisation ξ qui représente l'extension typique de l'état localisé^[70].

On s'attend alors à ce que le porteur localisé ne puisse pas « bouger », donc à avoir une conductivité nulle. Or ce n'est pas le cas. En effet quand les porteurs sont localisés, la conduction est possible soit par effet tunnel direct, soit par effet tunnel assisté par les phonons.

❖ ***Les modèles décrivant la conduction électrique par sauts***

Ces modèles, sont caractéristiques d'un état dans lequel les porteurs sont plus ou moins localisés sur des sites atomiques et où ils se déplacent en « sautant » de site en site. Ici, la localisation des porteurs est due au désordre présent dans le matériau. On peut alors comprendre le mécanisme de conduction en considérant que chaque site correspond pour les porteurs, à un puits de potentiel et que le passage d'un site à un autre se fait principalement par effet tunnel, l'énergie nécessaire pour passer du site de départ au site d'arrivée étant fournie par les phonons. On parle alors d'effet tunnel assisté par les phonons. Il est intéressant de remarquer que les phonons qui limitent la mobilité dans le cas des électrons délocalisés l'augmentent pour des électrons localisés. On a alors un nombre de porteurs qui reste constant en température alors que leur mobilité augmente avec la température. Dans ce cas la conductivité augmente, elle aussi, avec la température.

❖ **Estimation de Miller et Abrahams^[71] de la probabilité élémentaire de saut d'un électron**

C'est Miller et Abrahams qui, les premiers, ont estimé la probabilité élémentaire de saut d'un électron d'un site i à un site j assisté par un phonon dans les semi-conducteurs cristallins à voir figure.V.5. ci-dessous. Cette probabilité est la suivante :

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 \exp\left(-2 \frac{R_{ij}}{\xi}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right) \quad (32)$$

où :

- γ_0 est une constante qui dépend du couplage électron-phonon, de la densité d'états de phonons et d'autres propriétés du matériau
- ξ est la longueur de localisation des porteurs
- R_{ij} est la distance de saut entre les sites i et j
- $\Delta_{ij} = \Delta E = E_i - E_j$ avec E_i et E_j sont les niveaux d'énergie électronique des sites i et j par rapport au niveau de Fermi respectivement.

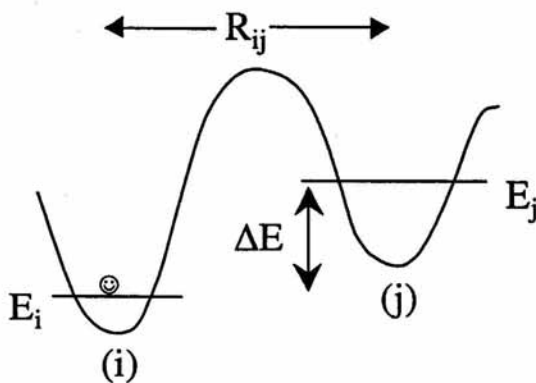


Figure.V.5 : Saut d'un porteur \odot d'un état localisé i à un état localisé j.

On peut expliquer cette probabilité de la façon suivante : "La première exponentielle représente la probabilité de transfert par effet tunnel et la deuxième, la probabilité que l'agitation thermique permette le saut d'un site i à un site j".

A partir de ce premier modèle, on peut avoir un aperçu du comportement de la conduction par sauts avec la température. Lorsque la température est élevée, ou la longueur de localisation est faible, c'est l'exponentielle en R_{ij}/ξ , qui domine : les électrons sautent alors vers les sites plus proches voisins. On parle de saut à distance fixe (Fixed Range Hopping). Par contre lorsque la température est basse, ou la longueur de localisation est élevée telle qu'il y ait recouvrement des fonctions d'onde vers des sites éloignés, les électrons vont sauter plus loin si la configuration énergétique est plus favorable (minimisation de $2\alpha R_{ij} + \Delta_{ij}/k_B T$). On parle alors de saut à distance variable (Variable Range Hopping) : C'est le modèle de Mott qui est explicité ci-dessous.

❖ **Conduction par sauts dans les systèmes homogènes : Le modèle de Mott et Le modèle d'Efros et Shklovskii**

1. Le modèle de Mott^[72-74] de saut à distance variable (Variable Range Hopping)

Ce modèle a été développé par Mott pour des systèmes homogènes et amorphes. Dans ce cas, la localisation des porteurs est principalement due au désordre. Les états sont localisés au niveau de Fermi, avec une densité d'états constante à 3D. Les électrons sont supposés sans interactions.

Partant de la formule d'estimation de Miller et Abrahams de la probabilité élémentaire de saut d'un électron, $\gamma_{ij} = \gamma_0 \exp\left(-2\frac{R_{ij}}{\xi}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right)$, Mott a émis l'idée qu'il fallait optimiser l'argument total de l'exponentielle pour décrire le saut d'un porteur et non seulement le premier terme : les porteurs partant d'un site i peuvent avoir intérêt à chercher un site d'arrivée j plus éloigné (R_{ij}/ξ grand) si l'écart en énergie correspondant s'en trouve suffisamment diminué ($\Delta_{ij}/k_B T$ petit).

L'optimisation de ce taux élémentaire de transition a permis à Mott de déduire alors que la conductivité, proportionnelle à γ_{ij} , croît avec la température et à 3 dimensions comme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (33)$$

où :

- σ_0 est une constante (qui dépend très faiblement de T), donnée par l'expression :

$$\sigma_0 = AT^{-1/2} = e^2 \nu \left[\frac{N(E_F)}{32\pi k \alpha} \right]^{1/2} T^{-1/2} \quad (34)$$

où ν est la fréquence des phonons (10^{12} à 10^{13} s^{-1}), α^{-1} représente la distance de saut de porteurs, k est la constante de Planck et e est la charge électronique.

- T_0 est une constante (la température caractéristique de Mott) donnée par l'expression suivante :

$$T_0 = \frac{\beta^4}{k_B \xi^3 n(E_F)} \quad (35)$$

où $n(E_F)$ est la densité d'états localisés au niveau de Fermi, $\xi = 1/\alpha$ représente la longueur de localisation des porteurs et β est une constante de l'ordre 2,06.

Dans ce modèle, la distance de sauts des porteurs R_{Mott} à la température T est donnée par l'expression :

$$R_{Mott} = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (36)$$

Cette expression de la conductivité dite en $T^{-1/4}$ (loi de Mott) est très fréquemment observée dans la matière mal organisée. Ce modèle est caractéristique d'une conduction par sauts à 3 dimensions et à distances variables où les états sont localisés et sans interactions électroniques. L'argument de Mott peut être facilement

étendu à 2 dimensions ou à 1 dimension. Dans ce cas, l'exposant $-1/4$ devient alors respectivement $-1/3$ ou $-1/2$.

Donc cette expression peut être écrite de la forme suivante $T^{-1/(n+1)}$, où n est la dimensionnalité de transfert de charge. A $n=1$ (à 1 D), le comportement en $T^{-1/2}$ est discuté. Des calculs postérieurs ont révélé que la conduction suit une loi activée en T^{-1} et non en $T^{-1/2}$. Ces différentes dépendances indiquent que plus la valeur de n est faible, plus la résistivité varie rapidement en fonction de la température.

2. *Le modèle d'Efros et Shklovskii^[75-77] de saut à distance variable (V R H), en tenant compte des répulsions coulombiennes.*

Le modèle de Mott de saut à distance variable (V R H) a été développé pour des systèmes dans lesquels il n'y a pas d'interactions électron-électron (c'est à dire que les répulsions coulombiennes sont négligeables).

Ce qui n'est pas toujours le cas, notamment quand les densités de porteurs sont élevées (métaux désordonnés, semi-conducteurs fortement dopés...). Si on considère une distribution des sites δ d'énergie E_δ dont certains sont occupés par des porteurs et d'autres vides, les répulsions coulombiennes ne sont plus négligeables. L'énergie nécessaire pour faire passer un porteur d'un site i à un site j à voir figure.V.6. ci-dessous, est égale à l'énergie nécessaire pour envoyer ce même porteur du site i à l'infini ∞ , soit $-E_i$, plus l'énergie pour le ramener de l'infini ∞ au site j , le site i étant à présent vide. Or cette énergie n'est pas du tout E_j , car le système n'est plus dans le même état énergétique (il manque le porteur qui était sur le site i !). Donc la nouvelle énergie du site j est dans ce cas l'ancienne, soit E_j , diminuée de l'énergie de répulsion coulombienne entre les deux anciens sites i et j , soit : $-e^2/\epsilon R_{ij}$, où R_{ij} représente la distance entre les sites i et j et ϵ représente la constante diélectrique effective du milieu. La variation d'énergie lors du saut en tenant compte des interactions coulombiennes est alors :

$$\Delta E = E_j - E_i - \frac{e^2}{\epsilon R_{ij}} \quad (37)$$

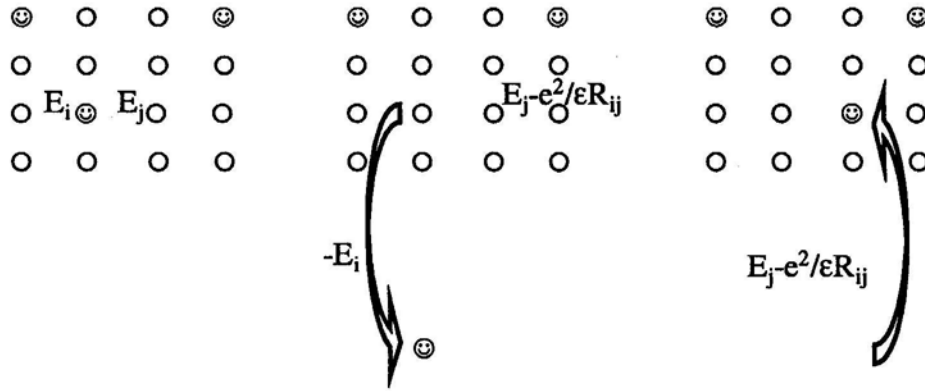


Figure.V.6 : Saut d'un porteur ☺ d'un site i à un site j en tenant compte des interactions coulombiennes.

Efros et Shklovskii ont intégré ce phénomène dû aux répulsions coulombiennes (dynamiques) dans le problème de la conduction par sauts à distance variable. Ils ont montré que la dépendance de la conductivité en température est ^[78] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \quad (38)$$

- $\sigma_0 = BT^{-1}$, où B est une constante
- T_0 est une constante donnée :

$$T_0 = \frac{\beta e^2}{ka\epsilon} = \frac{2,8e^2}{k_B \xi \epsilon} \quad (39)$$

avec β un facteur numérique valant 2,8, ϵ est la constante diélectrique effective du milieu ; $\epsilon = \epsilon_{hôte} + 4\pi e^2 n(E_F) \xi^2$ ($\epsilon_{hôte}$ est la constante diélectrique de la matrice hôte, $n(E_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi). $a = \xi$ est la distance de saut

($\alpha^{-1} = \xi$ dans le modèle de Mott), avec ξ est la longueur de localisation des porteurs.

Dans ce cas, comme dans celui de Mott, on peut définir la distance de saut $R_{E_{fros}}$ des porteurs par l'expression suivante :

$$R_{E_{fros}} = \frac{1}{4} \xi \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \quad (40)$$

Le gap de Coulomb Δ_{CG}

Aux basses températures, les interactions coulombiennes ne doivent plus être négligées. Elles contribuent à l'ouverture d'un gap au niveau de fermi, dû au fait que les électrons se repoussent lors du transport. Ce gap est appelé gap de Coulomb Δ_{CG} . Ce type de conduction est couramment observé dans les siliciums fortement dopés au phosphore.

Le gap de Coulomb Δ_{CG} peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta_{CG} \approx e^3 n(E_F)^{1/2} / \epsilon^{3/2} \quad (41)$$

où $n(E_F)$ est la densité d'états au niveau de fermi en l'absence d'interactions coulombiennes.

1. Deux modèles de conduction par sauts (cités pour mémoire) :

Le modèle d'Arrhenius^[79]

$$\sigma = \sigma_e \exp\left(\frac{|E_F - E_c|}{k_B T}\right), \quad (42)$$

où $E_F - E_c$ est la différence d'énergie entre l'énergie de Fermi E_F et la bande de conduction E_C et σ_e est la conductivité dans la bande de conduction [79].

Le modèle de Kivelson [79-81]

$$\sigma(T) \propto T^n, \quad (43)$$

où $n \geq 10$.

V.3.2.4 – Conduction par effet tunnel dans les systèmes hétérogènes : les 2 modèles de Sheng

❖ Le 1^{er} modèle de Sheng : le modèle des métaux granulaires [82, 83]

Sheng a développé un modèle de conduction dans les systèmes métalliques granulaires : les cermets. Les cermets sont constitués de grains métalliques nanométriques séparés par une matrice céramique isolante. Il a montré que leur conductivité électrique suit la même dépendance en température ($T^{-1/2}$) que dans le modèle d'Efros-Shkolvskii.

Ici, le mécanisme de conduction est dû à l'effet tunnel entre grains métalliques. Cet effet tunnel est limité par l'énergie de charge entre grains induisant alors l'apparition d'un pseudo-gap d'origine coulombienne au niveau de Fermi (phénomène équivalent à celui d'Efros-Shkolvskii du gap de Coulomb). Par la suite, Sheng a prédit pour les systèmes à fortes interactions coulombiennes et en utilisant la méthode de chemin critique, une dépendance de la conductivité en $T^{-\alpha}$, avec $\alpha \geq 1/2$ mais ≤ 1 à hautes températures et avec un passage possible à une dépendance en $T^{-1/4}$ aux basses températures.

Dans ces cermets, le pseudo-gap d'origine coulombienne est substitué par une énergie de charge E_c que l'on peut décrire comme l'énergie d'une capacité quand un porteur se déplace d'une particule à une autre. Cette énergie de charge, pour des particules sphériques, s'exprime par :

$$E_c = \frac{e^2}{D} \frac{\frac{2R}{D}}{\varepsilon \left(\frac{1}{2} + \frac{R}{D} \right)} \quad (44)$$

où D est la taille moyenne des particules sphériques, R est la distance entre ces particules et ε est la constante diélectrique du milieu inhomogène.

❖ **Le 2^e modèle de Sheng : le modèle d'effet tunnel induit par fluctuations thermiques** ^[84, 85]

Sheng a montré que dans le cas où l'énergie de charge est faible, les fluctuations thermiques entre grains conducteurs pouvaient générer un champ électrique qui vient assister l'effet tunnel. Ce modèle a été appliqué avec succès aux polymères isolants chargés ou aux polymères conducteurs.

Dans les matériaux désordonnés caractérisés par de grandes régions conductrices (ou chemins conducteurs) et séparées par des petites barrières isolantes, on peut montrer que la conduction électrique suit un modèle d'effet tunnel induit par fluctuations thermiques.

Pour rendre compte de la conduction de ces systèmes, on distingue le cas où les particules conductrices sont très abondantes (il y a alors percolation et la conductivité est celle de la phase conductrice) et celui où elles le sont moins, tout en restant proche du seuil de percolation. Dans ce cas les électrons sont considérés comme quasi libres et sont localisés sur les particules par des barrières de potentiel. Ainsi la longueur de localisation est grande. Avec la température, le franchissement des barrières par les électrons suit différents processus :

- Aux hautes températures, le comportement des électrons est thermiquement activé au dessus des barrières : la conduction est alors thermiquement activée.
- Aux basses températures, les électrons passent par effet tunnel et la conductivité est alors indépendante de la température.

Cependant, les effets non linéaires induits par le champ électrique, lui-même induit par les fluctuations thermiques, sont très marqués. A l'interface de ces deux régimes (comportements limites), la conductivité est contrôlée par la forme de la barrière tunnel. Les fluctuations thermiques engendrent indirectement un champ électrique dans les barrières. Celui-ci s'ajoute au champ extérieur appliqué et facilite le passage des électrons par effet tunnel. Dans ce cas, Sheng montre que la conductivité suit une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (45)$$

où T_1 est une température typique d'activation au dessus des barrières et T_0 est la température en dessous de laquelle il y a effet tunnel.

V.3.2.5 – Modèle de conduction entre amas polaroniques

Bien qu'ils aient largement été utilisés de façon phénoménologique dans les polymères conducteurs, les modèles précédents ne prennent pas en compte une des spécificités de ces matériaux, à savoir que les porteurs de charge sont de nature polaronique.

Si on considère un polaron localisé sur une chaîne (polaron intra-chaîne), la propagation du polaron sur la chaîne peut se faire avec une grande intégrale de transfert $t_{//}$ de l'ordre de 2,5 eV ^[86, 87, 88] dans la plupart des polymères. Par contre, le transfert inter-chaîne entre chaînes plus proches voisines se fera avec une intégrale t_{\perp} typiquement de l'ordre de 0,01-0,05 eV. Dès lors, les processus limitant pour le transport sont le processus inter-chaînes et il ne peut y avoir de sauts à distance variable, ni de conductivité élevée. Zuppiroli et Bussac ^[89] ont montré qu'en réalité, la charge électronique transférée par le contre-ion (le dopant) était distribuée sur les chaînes adjacentes à celui-ci. Les ions dopants introduisent alors en leur voisinage une nouvelle transfert $t_d \approx 0,5$ eV. En raison de cette intégrale comparable avec $t_{//}$, les espèces polaroniques qui se forment ne sont plus intra-chaînes mais transverses,

distribuées sur plusieurs chaînes. On parle alors de polarons ou bipolarons transverses.

Dans le cas où la répartition des dopants au sein du polymère connecte plusieurs chaînes adjacentes, il se forme un amas polaronique distribué sur ces chaînes, analogue au réseau de polarons évoqué précédemment. Le transport au sein de cet amas se fait toujours par sauts, mais par sauts adiabatiques. Cela se traduit essentiellement par une indépendance de la probabilité de saut avec la température. Dans le cas où la répartition des dopants est inhomogène (polymères désordonnés), les amas polaroniques sont déconnectés les uns des autres. Les charges sont alors séparées par des zones isolantes qu'elles doivent franchir par sauts non adiabatiques.

Ce modèle, on le voit dans le cas d'une distribution inhomogène des dopants est très proche de celui du 1^{er} modèle de Sheng (le modèle des métaux granulaires), Zuppiroli et coll. [86, 87, 88] ont montré que la conductivité suivait alors une loi identique à celle du métal granulaire $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right)$ où le facteur T_0 est fonction, d'une part de l'énergie de charge typique des amas et d'autre part d'un facteur qui traduit la «granularité» du système.

Ce modèle, développé spécifiquement pour les polymères conducteurs, a été appliqué aussi bien à la conduction dans les polypyrroles [90] que dans la polyaniline [91].

V.4 – ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE COUCHES MINCES D'OLIGOANILINES

Dans cette étude, nous présentons les résultats de conductivité obtenus sur des couches minces d'oligomères d'aniline et tout particulièrement le "N,N'-diphenyl-1,4-phenylene-diamine" ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH--C}_6\text{H}_4\text{--NH--C}_6\text{H}_5$). Cet oligomère a été acheté chez "Aldrich Chemical Company" puis purifié par trois recristallisations dans le toluène conduisant à la formation de petits cristaux gris. Le dépôt sous vide de films d'oligomères a été réalisé dans l'évaporateur "CFF 450 Turbo (Alcatel)".

La poudre d'oligomère est chauffée à l'aide d'une résistance dans une nacelle de tungstène. La température peut-être contrôlée grâce à un thermocouple « Digital 280 Philips » fixé sous la nacelle, et ceci jusqu'à 500°C. L'épaisseur du film et la vitesse de dépôt sont contrôlés par un quartz oscillant "IL800 microbalance".

Les films ainsi réalisés sont exposés aux vapeurs d'acide chlorhydrique à température ambiante pour des périodes allant de quelques secondes à 4 jours. Les mesures sont alors réalisées par la méthode des quatre pointes et deux pointes que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre.

V.4.1 – Méthodes expérimentales pour les mesures de conductivité

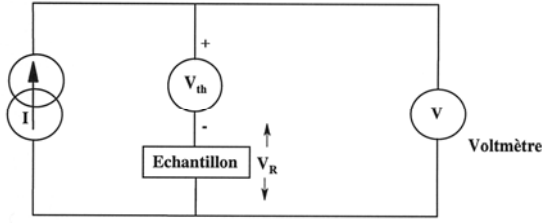
La résistivité peut-être mesurée par deux méthodes, la méthode à 4 pointes ou à 2 pointes.

- La méthode à 4 pointes nous donne des mesures précises de la résistance et elle est convenable spécialement pour des valeurs faibles de cette résistance.
- La méthode à 2 pointes est plus adaptée pour les mesures des résistances élevées où quelques erreurs sont acceptables.

La résistivité est simplement donnée par la formule :

$$\rho = \frac{R_s S}{L} = \frac{R_s (l * d)}{L}, \quad (46)$$

où R_s est la résistance de l'échantillon, $S = (l * d)$ est la superficie ou l'aire de la coupe transversale de la couche mince du polymère et L est la distance entre deux électrodes métalliques. S et L sont constants dans les expériences (contacts fixes).



Dans les mesures de la résistance avec le système à 4-pointes, on alimente l'échantillon par une source de courant I et on mesure la tension V générée à travers l'échantillon. La résistance est alors donnée par la formule V/I . Cependant ce n'est pas le cas, car pratiquement il existe une résistance V_{th}/I non négligeable ce qui entraîne une erreur importante sur la tension mesurée. La figure ci-contre montre que V est égal à $V_{th} + V_R$.

La résistance est mesurée comme $R = \frac{V_R + V_{th}}{I}$ au lieu de $R = \frac{V_R}{I}$ et il y a un erreur de $\frac{V_{th}}{I}$ dans les mesures.

Annulation de la résistance due à l'effet thermique ^[92]

Lorsque le générateur applique un courant I on mesure alors une tension que l'on appellera V_1 . On inverse alors le courant I en $-I$ et on mesure de nouveau la tension. Si on appelle cette nouvelle tension V_2 , on obtient :

$$\begin{aligned} V_1 &= V_R + V_{th} \\ V_2 &= -V_R + V_{th} \end{aligned} \quad (47)$$

où V_R est la tension due à la chute de potentiel à travers l'échantillon et V_{th} est la tension due à la chute de potentiel au travers les connexions. V_{th} ne change pas du signe avec l'inversion du courant parce qu'il est indépendant du courant appliqué.

Maintenant, si on soustrait V_2 de V_1 et on divise par $2I$ au lieu de I , on obtiendra la résistance sans l'erreur due aux contacts :

$$\frac{V_1 - V_2}{2I} = \frac{V_R + V_{th} + V_R - V_{th}}{2I} = \frac{V_R}{I} \quad (48)$$

V_R/I est alors la résistance de l'échantillon. Concrètement on peut mesurer la résistance de l'échantillon en fournissant un courant dans des directions ou sens différents et en mesurant les deux tensions. La résistance de l'échantillon est donc :

$$R = \frac{V_1 - V_2}{2I} \quad (49)$$

N. B. Avec cette méthode, le courant est doublement imposé à l'échantillon et les deux tensions correspondantes sont mesurées. Cela rend les mesures lentes.

V.4.1.1 – Méthodes de sonde à 4-pointes^[92-97]

Le but de la sonde à 4-pointes est de mesurer la résistivité d'un matériau semi-conducteur quelconque. Elle peut mesurer soit des films minces, soit des matériaux pastillés, chacun d'eux conduisant à une expression différente. La sonde à 4-pointes utilisée dans notre laboratoire consiste en 4 contacts d'argent également espacés. Une source du courant de forte impédance est utilisée pour fournir le courant à travers les deux contacts externes ; un voltmètre mesure la tension entre les deux contacts internes (figure V.7).

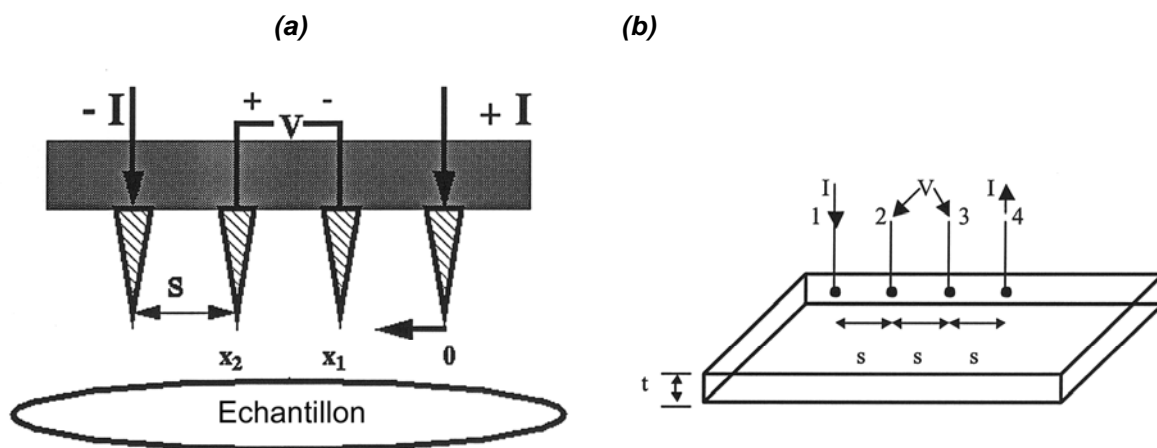


Figure.V.7 : (a) Schéma de la sonde à 4 pointes (b) Une couche mince avec les 4 pointes de contacts.

Dans le cas d'une poudre pastillée, les contacts d'argent sont considérés négligeables. Pour les pastilles où l'épaisseur de l'échantillon $e \gg s$, s étant l'espacement entre deux contacts de sonde, on assume une sortie sphérique du courant émanant des contacts externes. La différence des résistances est :

$$\Delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad (46)$$

On effectue l'intégration entre les contacts internes (où la tension est mesurée) afin d'obtenir la résistance R :

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x} \right)_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{2\pi} \quad (47)$$

où l'espacement entre contacts de la sonde est constant et de valeur s . On trouve alors $R = \frac{V}{2I}$, en tenant compte de la superposition des courants aux deux contacts externes. Ainsi, on arrive à l'expression finale pour la résistivité dans une pastille :

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (48)$$

Dans le cas de Couches minces (ou films) très minces où l'épaisseur $e \ll s$, on obtient des anneaux du courant au lieu des sphères. Pour cela, l'expression pour la surface s'écrit $A = 2\pi x t$. La résistance est alors donnée par l'expression suivante :

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x t} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi t} \frac{dx}{x} = \frac{\rho}{2\pi t} (\ln(x))_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \quad (49)$$

V.4.1.2 – Méthodes à 2-pointes

Une unité de mesure « Keithley 236 source » a été utilisée pour nos mesures en configuration 2-pointes (figure V.8). Cette méthode est une dérivée de la

méthode 4-pointes. Elle a été utilisée pour mesurer les conductivités des échantillons en fonction de la température.

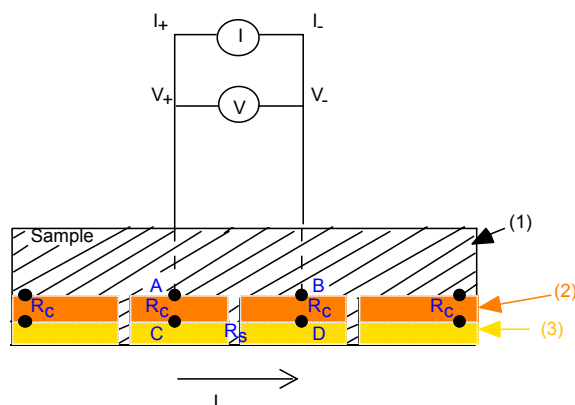


Figure.V.8 : (a) Schéma de principe de la mesure de conductivité par la méthode des 2 points. (1) couche mince d'oligoaniline (2) zone de contact entre le film d'oligoaniline et l'électrode d'or, (3) l'électrode d'or. R_c est la résistance de contact entre la couche mince et les électrodes ; R_s est la résistance de l'échantillon qui existe entre les points A et B.

Cette configuration permet d'obtenir une très basse résistance de contact ($R_c \approx 0$). Ainsi, la méthode des 2-pointes permet de mesurer la résistance intrinsèque (R_s). En mesurant les résistances des échantillons, la résistivité peut alors être déterminée à l'aide de la formule générale (1).

$$R_s = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{(l \times d)} \Rightarrow \rho = R_s \frac{(l \times d)}{L}, \text{ et } \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R_s (l \times d)} \quad (50)$$

Où l'épaisseur de la couche mince d'oligoaniline est mesurée entre les deux interfaces nommées « 1 » ($x = 0$) et « 2 » ($x = d$). « L » représente la distance séparant les deux électrodes d'or et « l » représente la largeur du film déposé.

V.4.2 – Méthodes expérimentales pour les mesures de conductivité

Dans cette partie, nous présentons le comportement de conductivité électrique des oligoanilines B3 et B5.

Ces mesures de résistivité ont été effectuées par la méthode classique des quatre pointes sur les couches minces. Les couches ont alors été dopées en les exposant aux vapeurs d'acide chlorhydrique à température ambiante.

Par contre, les mesures de résistivité effectuées sur des pastilles d'oligoanilines dopés par l'iode et le chlore ont été effectuées par la méthode des deux pointes.

D'après l'étude bibliographique du chapitre I, nous savons que l'insertion d'espèces dopantes oxydantes et/ou « protonantes » dans la structure des oligomères considérés provoque d'importants changements des propriétés électroniques. Ces changements sont-ils associés ou non à une modification de la conduction dans ces matériaux et atteint-on un état métallique après dopage ?

Nous avons déjà présenté dans le premier chapitre les modifications de structure électronique attendues dans les polymères conducteurs dopés. Rappelons ce qui se passe dans le cas particulier des oligomères de la polyaniline.

Dans les oligomères, l'insertion crée des défauts électroniques et structuraux de type polarons qui portent une charge et un spin $1/2$ à faible taux d'insertion, et des défauts de type bipolarons ayant une charge double et un spin total nul pour des taux d'insertion fort. Chacun de ces deux types de défauts est associé à des états localisés dans le gap d'énergie Δ . Tant que les niveaux polaroniques ou bipolaroniques sont des niveaux fins, ils ne contribuent pas directement aux phénomènes de transport. Mais dès que ces niveaux s'élargissent en bandes étroites, ils sont le siège de mécanisme de conduction par sauts et leur contribution aux phénomènes de transport est prédominante particulièrement aux très basses températures. Aux très forts taux de dopage, les bandes bipolaroniques très élargies peuvent recouvrir la bande de conduction. Les électrons participant à ces bandes peuvent ainsi être délocalisés dans la bande de conduction du polymère avec pour conséquence l'apparition du caractère métallique de ce matériau.

V.4.2.1 – Conductivité en fonction du temps de dopage

La première étape de nos expériences que nous avons réalisées a été de suivre l'évolution de la conductivité de nos oligomères en cours de dopage. Pour cela, nous avons mesuré « in-situ » l'évolution de la conductivité de films minces de B3 (N, N' -diphényl- 1, 4-phénylènediamine) lors du dopage par des vapeurs d'acide chlorhydrique ; HCl). La technique expérimentale et la préparation des échantillons sont détaillées dans le chapitre IV de ce travail. Il est important de remarquer que les

contacts électriques sont déposés directement entre le substrat et le film d'oligomère. Autrement dit, une variation de conductivité ne sera observée que si la diffusion a eu lieu à travers tout le film.

Les figures suivantes (figure V.9 et 10) présentent l'évolution de la résistance et la conductivité électrique σ de films de B3 en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acide chlorhydrique. N'ayant pas accès directement au taux du dopage, le temps d'exposition nous sert à suivre qualitativement le dopage.

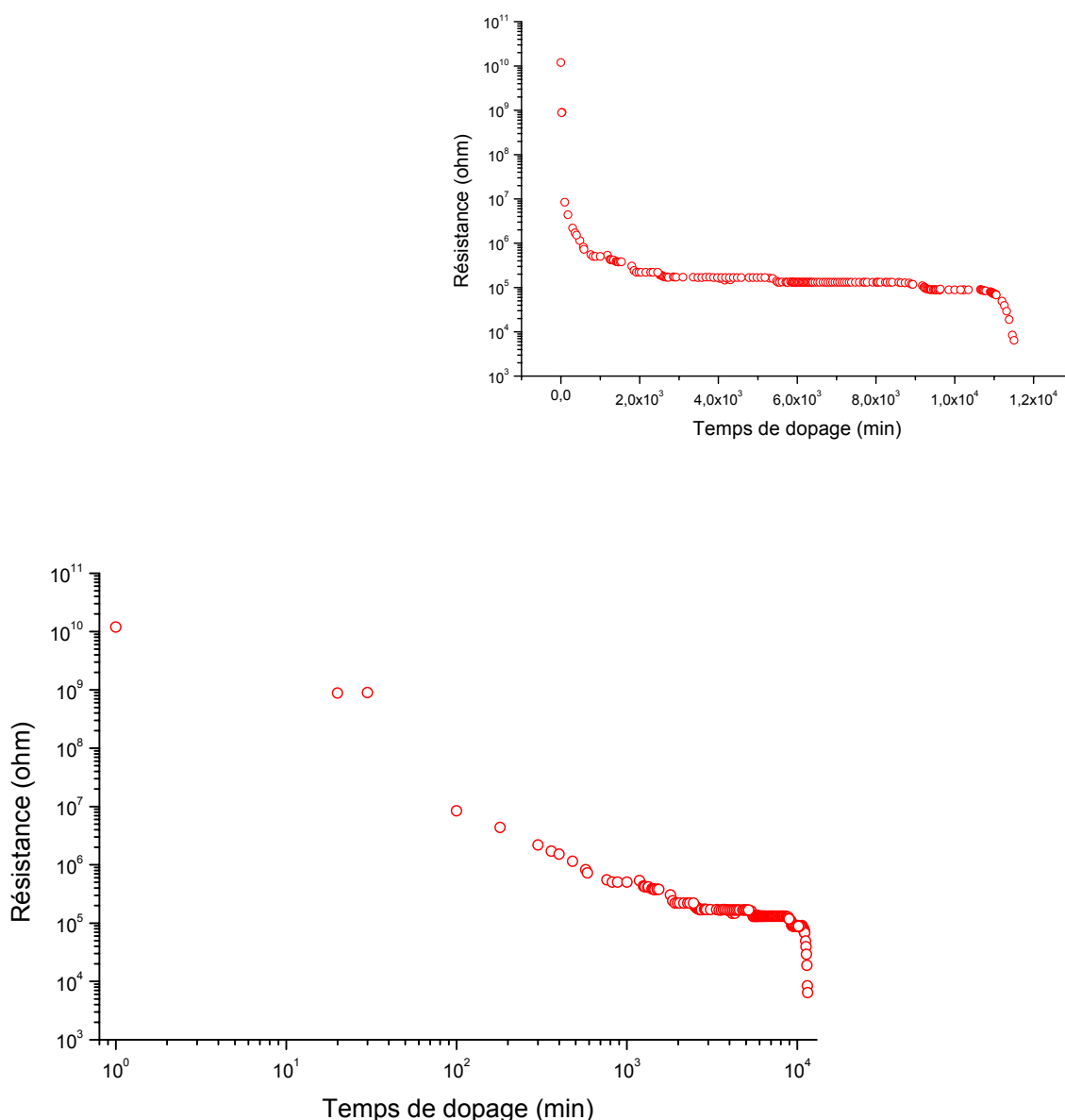


Figure.V.9 : courbe résistance-temps de dopage d'oligomère de la polyaniline B3 à la température ambiante ($T \approx 300$ K).

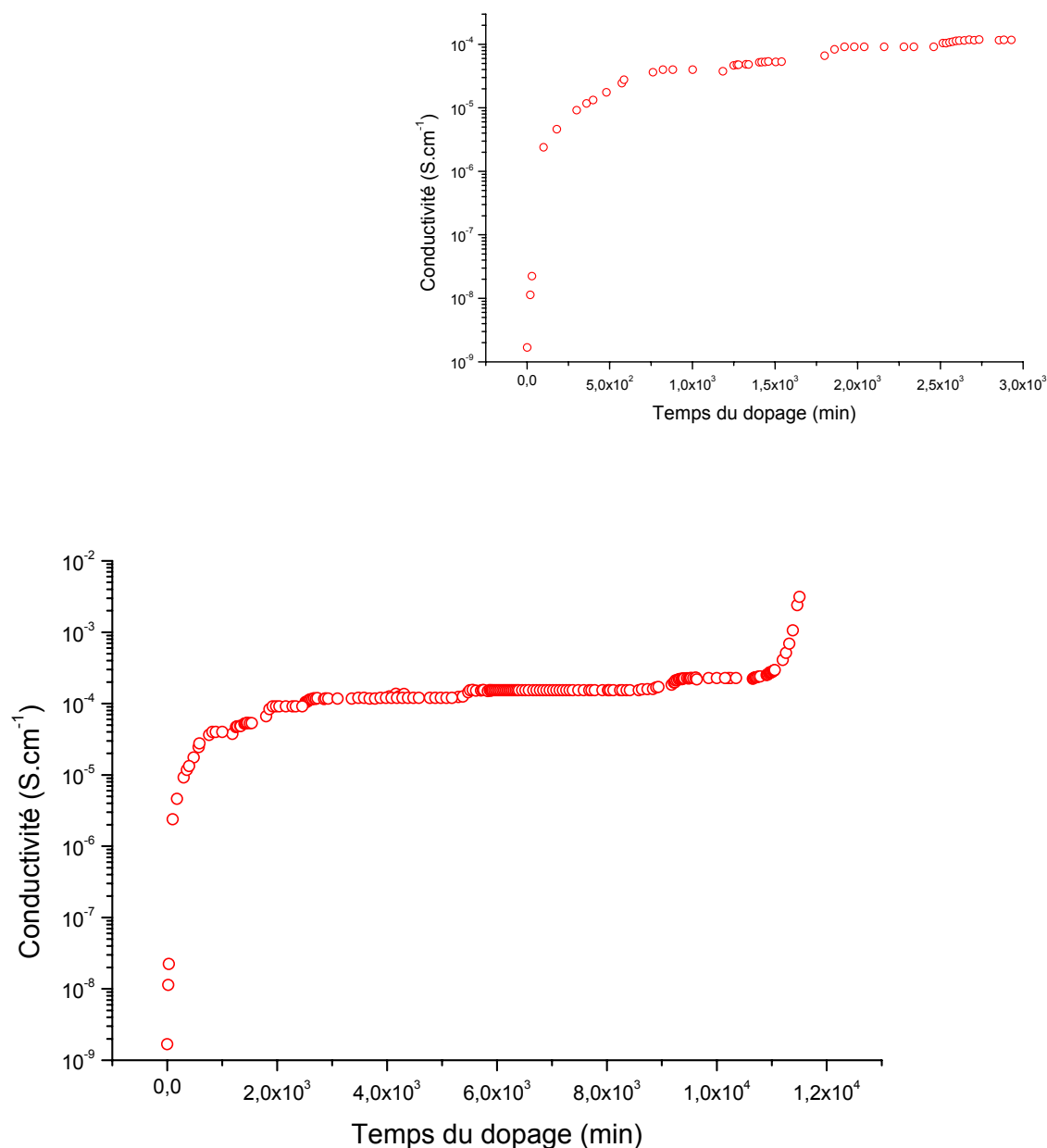


Figure.V.10 : courbe conductivité -temps de dopage d'oligomère de la polyaniline B3 à la température ambiante ($T \approx 300$ K).

La courbe caractéristique courant-tension de l'échantillon de B3 mesurée sur une gamme de courant appliquée montre un comportement ohmique pour la température ambiante. La figure V.11 illustre ce fait à $T = 300$ K.

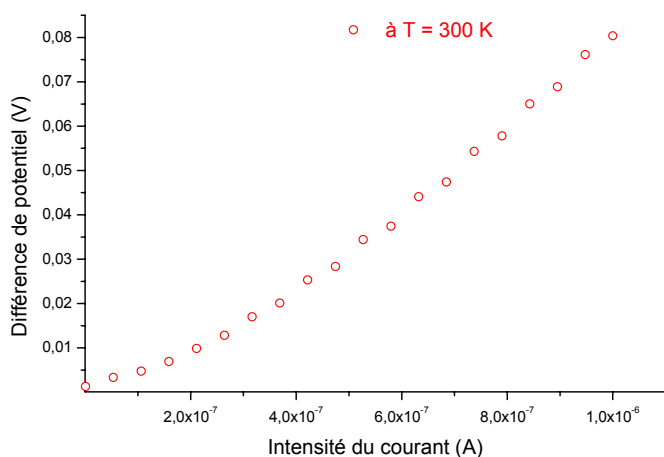


Figure.V.11 : courbe caractéristique courant-tension d'oligomère de la polyaniline B3 à la température ambiante ($T \approx 300$ K).

Notons cependant que les mesures de la conductivité dépendent légèrement des différents lieux de mesure sur la surface. De plus, avant le dopage, les films sont isolants. L'ordre de grandeur de la conductivité est d'environ 10^{-10} S/cm pour les films de B3. Il est important de noter que ces valeurs sont à prendre de façon très relative, le dispositif expérimental utilisé pour ces mesures n'étant pas adapté aux mesures de fortes impédances. La conductivité des films avant dopage est probablement inférieure.

Discussion des résultats

Quand on met le film en présence d'espèces dopantes, il faut attendre un certain temps avant qu'une modification significative de la conductivité n'apparaisse. Pour les films de B3 et avec l'origine de l'échelle des temps choisie, ce temps typique est de l'ordre d'une dizaine de minutes. Il correspond au temps de diffusion des espèces dopantes de la surface jusqu'à l'interface matériau / électrode d'or.

Survient ensuite une augmentation très nette de la conductivité. Dans le cas du dopage des films de B3 à l'acide chlorhydrique, la conductivité augmente alors de plus de 7 ordres de grandeur. Où elle augmente proportionnellement au temps du dopage : $\sigma \propto t$. Cette dépendance est indiquée sur la courbe figure V.12 en échelle Log10-Log10, puis elle atteint un plateau où elle devient pratiquement constante. Tandis qu'aux temps longs (de l'ordre de 10^4 minutes = 8 jours) on observe une augmentation brusque suivie d'une croissance beaucoup plus lente de la conductivité et qui ne semble pas converger vers un plateau.

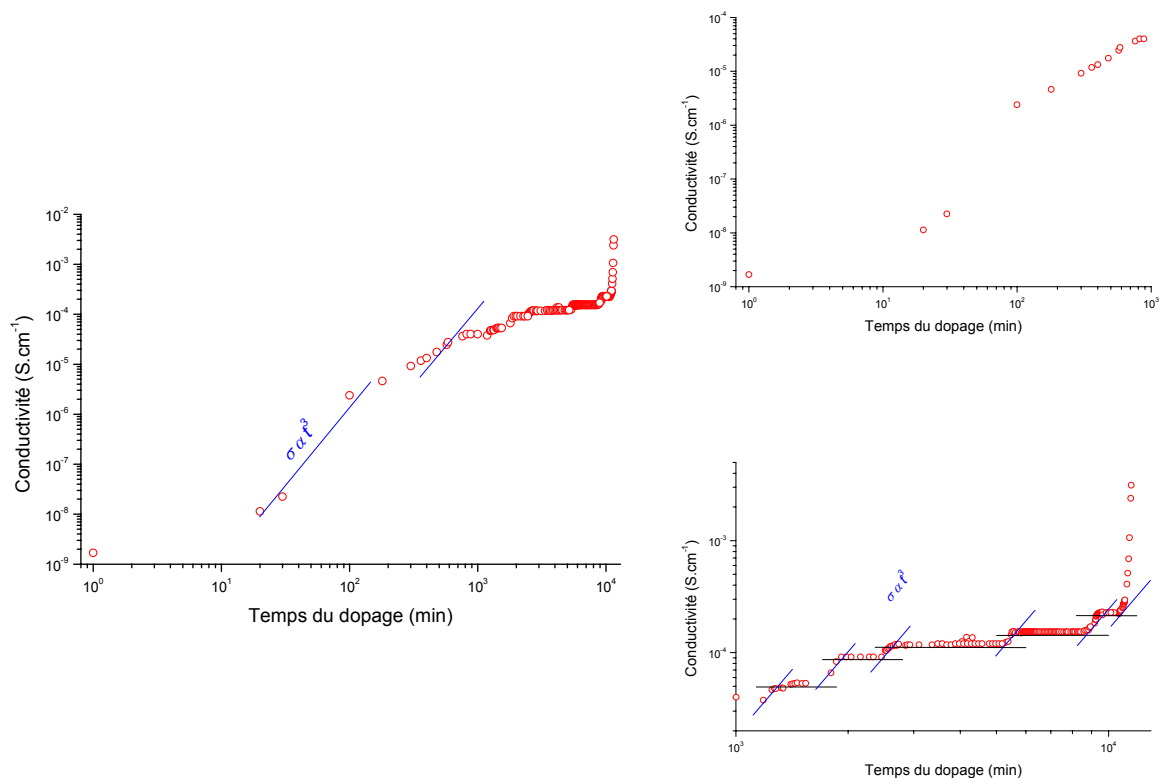


Figure.V.12 : courbe conductivité -temps de dopage d'oligomère de la polyaniline B3 à la température ambiante ($T \approx 300$ K).

Lors de l'intercalation du chlore Cl^- et du proton, il y a d'abord dès les premiers instants d'insertion une conductivité très faible de l'ordre de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ qui est attribuée à une insertion à taux trop faible pour générer une conduction notable dans le système. Suivi d'une augmentation très forte et très rapide de la conductivité lorsque le taux d'intercalation coïncide avec la formation d'un stade d'intercalation associé à un plateau dans l'évolution de la conductivité. Le phénomène se répète de stades d'intercalation en stades d'intercalation.

L'existence de plusieurs plateaux lors de l'intercalation du chlore et de H^+ suggère que différentes phases stables existent. Ces phases dépendent probablement de la nature du dopant. Malheureusement, nous ne sommes pas en mesure de donner la stœchiométrie précise de ces phases. Le passage d'une phase à l'autre se fait par diffusion de l'ion chlorure au sein de la couche mince. La dépendance en temps de la conductivité est révélatrice du phénomène de diffusion. Il est difficile d'interpréter cette dépendance dans la mesure où la microstructure des couches minces peut varier d'un échantillon à l'autre. Comme on l'a déjà mentionné,

aux temps longs (de l'ordre de 10^4 minutes = 8 jours) on observe une augmentation brusque de la conductivité et qui ne semble pas converger vers un plateau. Bien que l'on ne puisse pas exclure l'existence d'une solution solide à fort taux de dopage, il est vraisemblable que cette dernière étape soit plutôt due à la formation d'une couche conductrice du dopant à la surface de l'échantillon.

V.4.2.2 – Conductivité en fonction de la température

Afin de pouvoir caractériser le mécanisme de transport dans nos matériaux, et notamment de pouvoir distinguer entre un état métallique ou celui caractéristique d'un conducteur désordonné, il est nécessaire d'étudier la dépendance de la conductivité en fonction de la température.

Les valeurs de la conductivité de la polyaniline généralement admises s'étendent de 1 à 10 S/cm pour les pastilles et les couches minces. Dans le cas de nos oligoanilines, nous avons observé que les valeurs de la conductivité ne sont pas reproductibles même pour des mesures prises ou effectuées sur le même échantillon. Néanmoins, les caractéristiques conductivité – température pour les pastilles dopées avec des concentrations différentes du même dopant, échantillons de formes différentes et des échantillons de même origine révèlent des tendances (directions) similaires. Le transfert de charge a été décrit par Menon Reghu et al ^[98,99] comme une superposition des différents phénomènes de conduction. A l'instar des polyanilines, La morphologie des oligoanilines contient des îlots métalliques entourés par des régions amorphes. Les fonctions d'onde électroniques sont localisées dans les régions amorphes, mais délocalisées dans les régions métalliques ^[98,99]. Pour le transfert de charge, la conduction métallique prend place dans les îlots métalliques alors qu'elle se fait par saut dans les régions amorphes. A l'intérieur de la région métallique, il y a de la conduction inter-fibrillaire et intra-fibrillaire par saut (hopping) des charges de l'extrémité d'une chaîne à l'autre ^[99,100].

Rappelons que le processus complet de transfert de charge dans la polyaniline (PANI) est complexe et aucun modèle unique ne peut le représenter. Les études de transfert de charge à des températures au-dessous de 300 K ont été utilisées pour caractériser les mécanismes de transfert de charge et analyser les modèles de conduction les mieux adaptés pour la polyaniline ^[101].

Nous avons donc choisi de travailler «ex-situ» sur des poudres de B3 dopé à l'iode et de B5 dopé à l'iode et au chlore. Nous avons préparé des pastilles compactées d'oligomères dopés, équipées de fils de contact et isolées de l'extérieur par un mastic étanche. C'est sur ces pastilles que les mesures de conductivité en fonction de la température ont été réalisées. Elles ont été réalisées entre 50 et 300 K, avec la méthode de quatre contacts. Nous avons utilisé un système de connections gardées qui permet la mesure des hautes impédances. Bien que cette méthode nous permette d'obtenir des courbes de conductivité, elle présente l'inconvénient majeur de ne pas forcément révéler le comportement intrinsèque du matériau. En effet, dans une poudre compactée, la conductance macroscopique mesurée peut être dépendre fortement de la qualité des contacts entre grains.

Les dépendances en température de la conductivité de B3 dopé à l'iode et celles de B5 dopé à l'iode et au chlore entre 50 et 300 K sont représentées sur les figures.V.13, figure.V.14 et figure.V.15 respectivement.

Discussion des résultats

Du fait que le dimère dopé à l'iode et le tétramère dopé à l'iode et au chlore présentent des fortes conductivités à température ambiante, il nous a semblé intéressant de déterminer le comportement de leur résistivité en fonction de la température. Le modèle d'Arrhenius ne rend pas compte du comportement de la résistivité en fonction de la température. Un meilleur affinement de la résistivité est obtenu en utilisant une loi en puissance. Les résistivités électroniques du iodure de dimère B3, du iodure de tétramère B5 et du chlorure de tétramère B5 obéissent dans la gamme de température 50-300 K à une loi en $T^{-1/n+1}$. Ceci traduit que la conduction des porteurs localisés s'effectue par saut.

Les mécanismes de conduction par sauts tels que nous venons de les décrire au début de notre chapitre V sont applicables aux semi-conducteurs amorphes. Plus récemment, il a été montré que cette théorie pouvait également être appliquée aux polymères ^[102]. Ce type de dépendance a déjà largement été observée dans les polymères conducteurs, notamment dans de nombreux échantillons de polyaniline dopées ^[103,104], dans certains mélanges et composites à

base de polyaniline ^[105,106], dans le polyparaphénylène dopé AsF₅ ^[107, 108], dans les polypyrroles dopés ^[109], etc ...

Pour identifier le mécanisme de sauts dans un semi-conducteur amorphe ou un polymère, on peut tracer le logarithme de la conductivité en fonction de T^{-d} où $d = n + 1$, n étant la dimension du système. d peut alors prendre les valeurs ^[110, 111], 1/4, 1/3 ou 1/2. Pour distinguer les différents processus, il faut calculer les paramètres physiques obtenus dans chacun des cas :

- *Le cas où $d = 1/4$ correspond à un mécanisme de sauts de longueur variable, modèle développé par Mott ^[110, 112]. La valeur de distance de saut α^{-1} et de densité d'états localisés $N(E_F)$ peuvent être évaluées en traçant $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $T^{-1/4}$. La pente de la courbe et son intersection avec l'axe des ordonnées donnent accès à T_0 et à A respectivement. On en déduit alors α et $N(E_F)$.*
- *Le cas où $d = 1/3$ correspond à des sauts à deux dimensions dans une structure unidimensionnelle ^[111].*
- *Le cas où $d = 1/2$ correspond à un mécanisme de saut avec des interactions coulombiennes entre porteurs localisés ^[110,112], modèle développé par Efros et Shklovskii.*

A. Régimes de conduction intervenant

Les dépendances en température sont données en fonction de T , T^{-1} , $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$. Où celles données en fonction de $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$ ont leurs profils linéaires et en particulier celles en fonction de $T^{-1/2}$.

La première constatation que l'on peut faire concerne la valeur de la conductivité à température ambiante de l'ordre de 300 K. Elle est de l'ordre de 0.17 S.cm⁻¹ pour la pastille du iodure de dimère B3, de l'ordre de 0.25 S.cm⁻¹ pour la pastille du iodure de tétramère B5 et de l'ordre de 0,0032 S.cm⁻¹ pour le chlorure de tétramère B5. Pour comparaison, ces valeurs sont deux à quatre ordres de grandeur inférieures à celles généralement admises dans la littérature pour des films ou des

pastilles dopés de polyaniline. Il est bien évidemment difficile de statuer sur cet écart, les différences pouvant être dues à la forme de l'échantillon, à la nature du dopant, aux taux de dopage et peut être aux contributions des joints de grains.

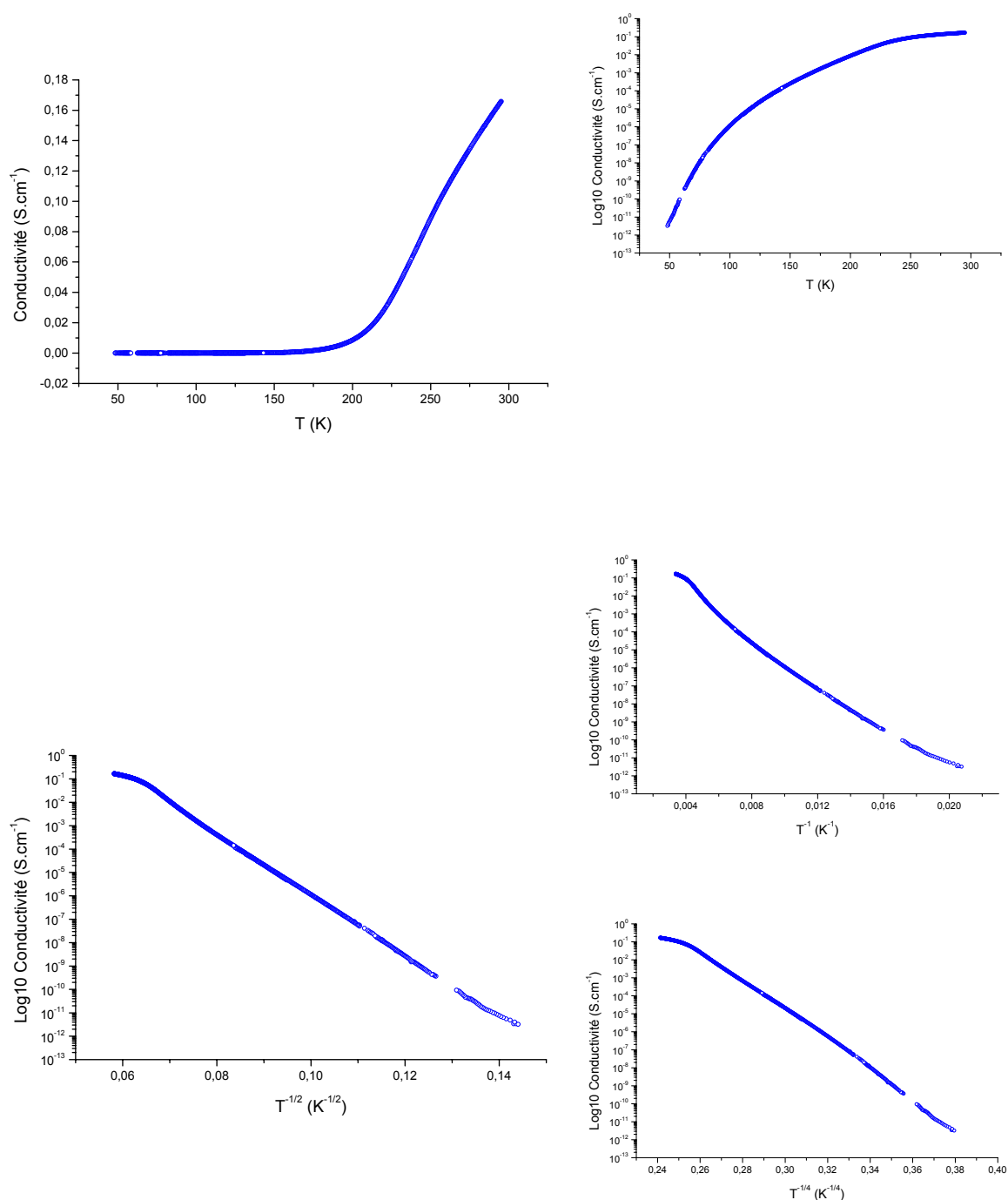


Figure.V.13 : Comportement de la conductivité σ de la pastille de B3 fritté iode en fonction de la température T , T^{-1} , $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$.

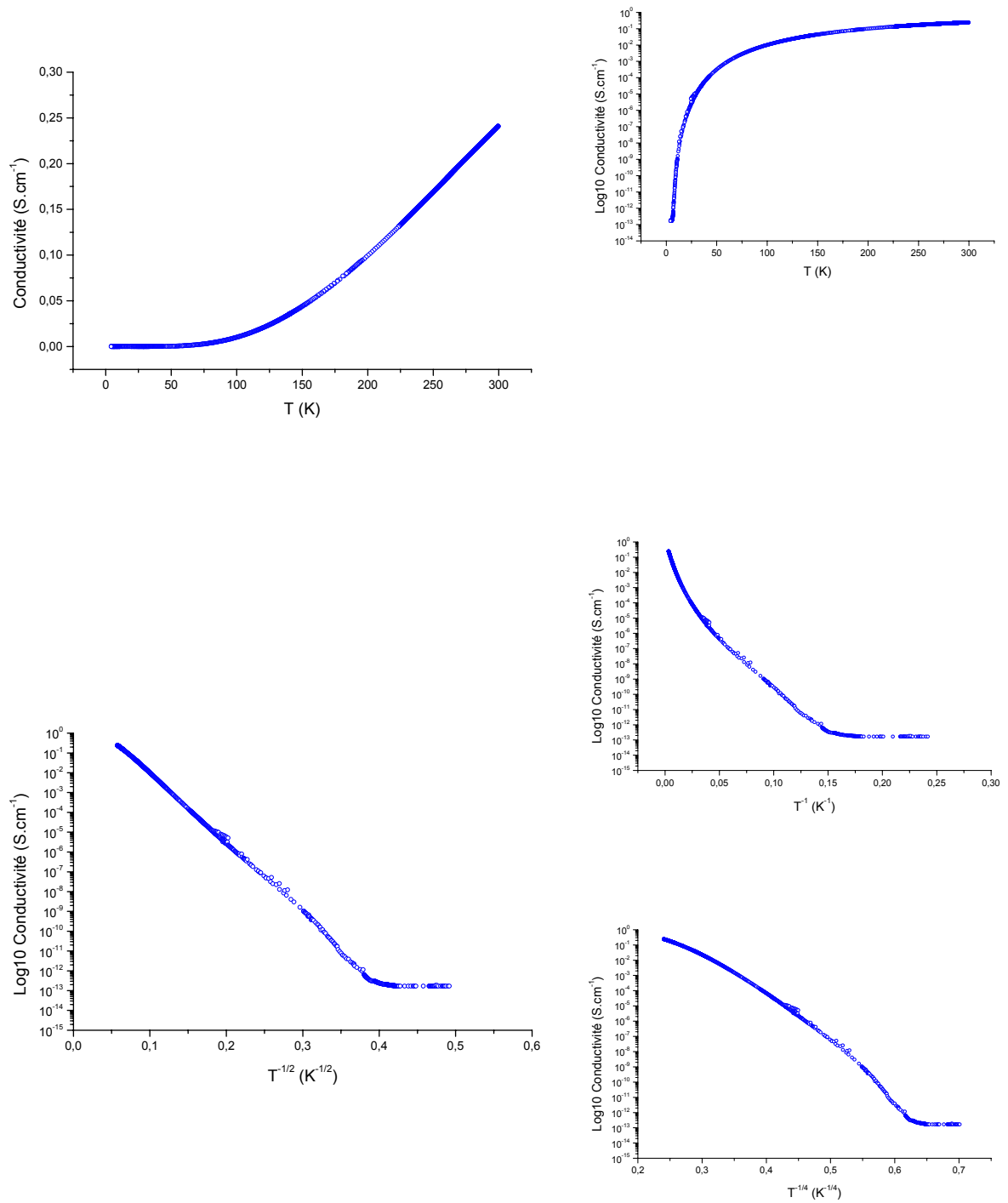


Figure.V.14 : Comportement de la conductivité σ de la pastille de B5 fritté iode en fonction de la température T , T^{-1} , $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$.

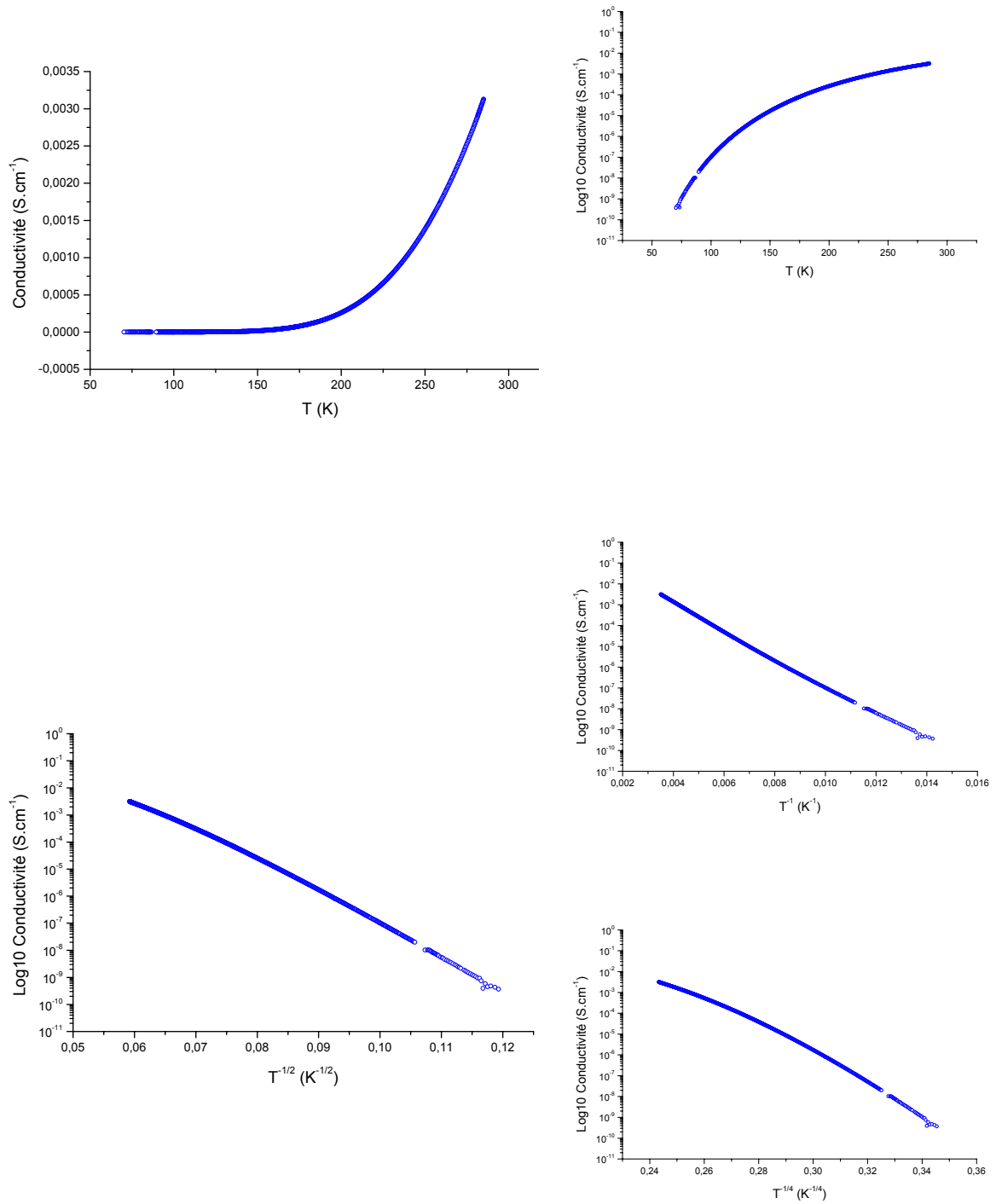


Figure.V.15 : Comportement de la conductivité σ de la pastille de B5 fritté chlore en fonction de la température T , T^{-1} , $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$.

Malheureusement, nous n'avons pas effectué des études de conductivité sur des couches minces de tétramère B5 et c'est à cause de la quantité infinitésimale de ce produit que nous avons.

Sur la courbe de la conductivité de pastille de iodure de dimère B3 en fonction de $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$ entre 50 et 300 K, on remarque l'existence de 2 zones distinctes qui s'explique par la présence de 2 régimes de conduction différents :

1. Où pour $50 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$, l'énergie thermique ou d'activation est suffisamment faible devant l'énergie de répulsion coulombienne, donc le nombre des sauts possibles à partir d'un site i à un site j est fortement limité par les interactions coulombiennes. Donc, ce sont elles qui dominent alors le processus de localisation des porteurs. Du fait que ces interactions sont des interactions centrales, il est logique que la conductivité σ soit indépendante de la dimensionnalité n du système.
2. Au contraire, aux hautes températures $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, on constate un changement de régime, où la conductivité devient thermiquement activée. Lorsque l'énergie thermique ou d'activation est suffisamment grande devant l'énergie de répulsion coulombienne pour permettre des sauts où $(E_j - E_i)$ est très grand devant $(e^2/\epsilon R_{ij})$, le nombre de sauts possibles à partir d'un site i à un site j est quasiment le même, que l'on tient compte ou non des interactions coulombiennes ($e^2/\epsilon R_{ij}$ est alors négligeable).

Entre 50 et 300 K, la courbe de la conductivité de pastille du chlorure de tétramère B5 en fonction de $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$, montrent pareillement l'existence de 2 régimes de conduction différents, mais les interactions coulombiennes. Dominent alors le processus de localisation des porteurs.

Tandis que pour la courbe de la conductivité de pastille de iodure de tétramère B5 en fonction de $T^{-1/2}$ et $T^{-1/4}$, montrent aussi l'existence de 3 régimes de conduction différents, mais qui peut être expliqué par le 2^e modèle de Sheng (le modèle d'effet tunnel induit par fluctuations thermiques) :

1. Où pour $0 \text{ K} \leq T \leq 25 \text{ K}$, c'est à dire aux basses températures, les électrons passent par effet tunnel et la conductivité est alors indépendante de la température. Sheng ^[82, 84] a montré que dans le cas où l'énergie de charge est faible, les fluctuations thermiques entre grains conducteurs pouvaient générer un champ électrique qui vient assister l'effet tunnel.

2. Pour $25\text{ K} \leq T \leq 200\text{ K}$, l'énergie thermique ou d'activation est suffisamment faible devant l'énergie de répulsion coulombienne, donc le nombre des sauts possibles d'un site i à un site j est fortement limité par les interactions coulombiennes. Donc, ce sont elles qui dominent alors le processus de localisation des porteurs.
3. Par contre, aux hautes températures $200\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$, on constate un changement de régime, où la conductivité devient thermiquement activée. Lorsque l'énergie thermique ou d'activation est suffisamment grande devant l'énergie de répulsion coulombienne pour permettre des sauts, le nombre de sauts possibles à partir d'un site i à un site j est quasiment le même, que l'on tient compte ou non des interactions coulombiennes.

B. Réflexion sur la conductivité en fonction de T

D'une part, en observant la valeur de la conductivité en fonction de T de la pastille d'iodure de tétramère B5 on remarque qu'elle est presque la double de celle mesurée sur la pastille de iodure de dimère B3. Ceci confirme l'influence de la longueur de la chaîne sur la conductivité. De plus, les mesures de conductivité ont montré que le contre-ion ou en d'autres termes l'arrangement cristallin semble jouer un rôle non négligeable sur les propriétés de conduction des pastilles des oligoanilines B3 et B5 dopées. Un meilleur arrangement moléculaire i.e. un fort degré de cristallinité favorise la conductivité selon certains mais il est nécessaire également que la chaîne soit suffisamment longue ce qui est confirmé par la forte résistivité présente dans le dimère dopé au chlore. Ceci est en accord avec la notion de polarons transverses introduites par M. N. Bussac et L. Zuppiroli ^[65, 66], bien qu'ils aient spécifié toutefois que cette notion est applicable uniquement à des macromolécules.

D'une autre part, le chlorure de B3 (couche mince) possède une résistivité de l'ordre de $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante tandis que le B3 dopé à l'iode a une résistivité de 7 ordres de grandeur inférieure ($6,25\ \Omega\cdot\text{cm}$). Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées par J. Honzl et coll. ^[113]. Le B3 complètement réduit est quant à lui un isolant parfait comme son homologue à échelle macromoléculaire, la leucoéméraldine base ($\rho = 0,8\ 10^{10}\ \Omega\text{cm}$).

La résistivité du chlorure de B5 à la température ambiante (≈ 300 K) est de l'ordre de $308 \Omega \cdot \text{cm}$, tandis que celle de l'iodure de B5 est de l'ordre de $4 \Omega \cdot \text{cm}$. Rappelons que dans le cas de dimère et de tétramère dopé à l'iode l'anion est l'ion I_3^- et celle de tétramère dopé au chlore est Cl^- .

Rappelons enfin que la conductivité électronique de la PANI dopée avec de l'acide chlorhydrique ($5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ^[114] est du même ordre de grandeur que celle du dimère dopé à l'iode ($6,25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). La polyaniline dopée à l'iode ^[115] a une conductivité électronique maximale de $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

V.5 – CONCLUSION

La conductivité électronique de l'iodure de B3, de l'iodure de B5 et celle du chlorure de B5 diminuent en même temps que la température. Par conséquent, on peut considérer qu'on a un semi/conducteur et non pas un métal comme le suggère certaines analyses. La conduction s'effectue par saut et elle est activée.

Le comportement conductivité-température de ces oligomères qu'ils soient en films minces ou en pastilles dopées, montre que le profil de la courbe est influencé par la forme de l'échantillon mais aussi par le type ou la nature de dopant c'est à dire plus précisément par la nature du contre-ion inséré. Donc il sera également intéressant d'utiliser d'autres dopants afin d'élucider les mécanismes de transport à la configuration interne de la molécule (rayon du dopant et déformations structurales associées).

Aller plus loin dans l'interprétation nécessiterait plus de mesure sur des couches minces d'oligoanilines élaborées par la technique de sublimation par effet Joule et dopées par des dopants de natures différentes. Et ceci afin, d'une part de trouver les meilleures conditions de dopage d'où de conduction et d'autre part de s'affranchir des effets de joints de grains. Ces études n'ont pu être menées car comme nous l'avons déjà signalé, la quantité de tétramère B5 dont nous disposions était insuffisante.

Finalement, ce travail montre la possibilité d'utiliser des oligoanilines pour les intégrer comme matériaux actifs dans des capteurs. Il faudra néanmoins disposer

d'électrodes interdigitées pour augmenter significativement la sensibilité de la réponse pour de faibles taux de dopage.

Bibliographie

- [1] P. T. Moseley, B. C. Tofield, *Mater. Sci. Technol.*, 1, (1985) 505
- [2] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, *Techniques de l'ingénieur (P1)*, (1994) P 360.
- [3] T. C. Pearce, J. W. Gardner, S. Friel, P. N. Barlett and N. Blair, *Analyst*, 118 , (1993) 371.
- [4] J. V. Hatfield, P. Neaves, P. J. Hicks, K. Persand and P. Travers, *Sensors and Actuators B*, 18-19 , (1994) 221.
- [5] M. Josowicz, J. Jantana, *J. Anal. Chem.*, 58 ,(1986) 514.
- [6] M. Josowicz, J. Jantana, K. Ashley, S. Pons, *J. Anal. Chem.*, 59 ,(1987) 253.
- [7] M. Josowicz, J. Jantana, in : T. Seiyama (Ed.), *Chemical Sensor Technology*, Elsevier, Amsterdam, (1988), p. 153.
- [8] P. N. Barlett, P. B. Archer, S. K. Ling-Chung, *Sens. Actuators B* 19, (1989) 125.
- [9] P. N. Barlett, S. K. Ling-Chung, *Sens. Actuators B* 20, (1989) 287.
- [10] F. L. Dickert, D. Zeltner, *Angew. Chem. Abv. Mater.*, 101, (1989) 833.
- [11] D. Blackwood, M. Josowicz, *J. phys. Chem.*, 95 (1991) 493.
- [12] H. S. Nalva, J. G. Rabe, W. F. Schmidt, L. R. Dalton, *Macromol. Chem.-Rapid Commun.*, 7 (1986) 533.
- [13] L. F. Warren, J. A. Walker, D. P. Anderson, C. G. Rhodes, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2286.
- [14] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 48, (1992) 91.
- [15] R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. L. Bredas, R. Silbey, in : T. A. Skotheim (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, (1986), p. 825.
- [16] A. Boyle, E. M. Geniès and M. Lapkowski, *Application of electronic conducting polymers as sensors : polyaniline in the solid state for detection of solvent vapors and polypyrrole for detection of biological ions in solutions*, *Synth. Met.*, 28 (1995) c769.
- [17] M. Josowicz, *Analyst*, 120, (1995) 1019.
- [18] C. Nylander, M. Armgarth, I. Lunström, *Anal. Chem. Symp. Ser.*, 17, (1989) 203.
- [19] Jin-Shan Do, Wen-Biing Chang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72 2 (2001) 101-107.
- [20] P. N. Bartlett, S. k. Ling-Chung, *Sens. Actuat. B*, 19, (1989) 140.
- [21] P. N. Bartlett, P. B. M. Archer, S. M. Ling-Chung, *Sens. Actuat. B*, 19, (1989) 125.
- [22] J. Miasik, A. Hooper, B. Tofield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, (1986) 1117.
- [23] T. Hanawa, S. Kuwabata and H. Yoneyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84, (1988) 1587.
- [24] T. Hanawa, H. Yoneyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, (1989) 1710.
- [25] T. Hanawa, H. Yoneyama, *Synth. Met.*, 30, (1989) 341.
- [26] T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Hashimoto, H. Yoneyama, *Synth. Met.*, 30, (1989) 173.
- [27] H. B. Gu, T. Takiguchi, S. Hayashi, K. Kaneto, K. Yoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 56, (1987) 3997.

- [28] J. M. Slater et al., *Analyst*, 117, (1992) 1265.
- [29] W. R. Fawcett, C. A. Foss, Jr. *Electrochemi. Acta*, 36, (1991) 1767.
- [30] Y. Kunugi, K. Nigorikawa, Y. Harima, K. Yamashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 873.
- [31] G. Weddingen, Abstract ICSM'88, Santa FE, *Synth. Met.*, (1988) 271.
- [32] D. M. Liu, J. Aguilar-Hernandez, k. Potje-Kamloth, H. D. Liess, *Sens. Actuat. B*, 41, (1997) 203.
- [33] P. Schottland – Thèse de Doctorat de l'Université de Paris XIII – 1998
- [34] P. Schottland, M. Bouguettaya, C. Chevrot, Z, *Synth. Met.*, 102, (1999) 1325.
- [35] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, in : *Proceedings of the 3rd East Asia Conference on Chemical Sensors*, Seoul, South Korea, (1997) p. 85.
- [36] A. N. Chaudry, T. M. Hawkins, P. J. Travers, *Sensors and Actuators*, B 69, (2000) 236-242.
- [37] A. N. Chaudry, T. M. Hawkins, P. J. Travers, *Sensors and Actuators*, B 69, (2000) 236-242.
- [38] A. Bearzotti, I. Fratoddi, L. Palummo, S. Petrocco, A. Furlani, C. Lo Sterzo, M. V. Russo, *Sensors and Actuators*, B 3772, (2001) 1-6.
- [39] R. Stella, J. N. Barisci, G. Serra, G. G. Wallace, D. De Rossi, *Sensors and Actuators*, B 63, (2000) 1-9.
- [40] D. Li, Y. Jiang, Z. Wu, X. Chen, Y. Li, *Sensors and Actuators*, B 66, (2000) 125-127.
- [41] Q. Y. Cai, M. K. Jain, C. A. Grimes, *Sensors and Actuators*, B 3931, (2001) 1-6.
- [42] M. C. Burl, B. J. Doleman, A. Schaffer, N. S. Lewis, *Sensors and Actuators*, B 72, (2001) 149-159.
- [43] S. Koul, R. Chandra, S. K. Dhawan, *Sensors and Actuators*, B 75, (2001) 151-159.
- [44] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama, Y. Sakai, *Synth. Met.*, 128, (2002) 15-19.
- [45] S. Wu, F. Zeng, F. Li, Y. Zhu, *Eur. Polym.*, J. 36, (2000) 679-683.
- [46] H. Hu, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Thin Solid Films*, 347, (1999) 241-247.
- [47] M. E. Nicho, M. Trejo, A. García-Valenzuela, J. M. Saniger, J. Palacios, H. Hu, *Sensors and Actuators*, B 76, (2001) 18-24.
- [48] H. Hu, M. Trejo, M. E. Nicho, J. M. Saniger, A. García-Valenzuela, *Sensors and Actuators*, B 82, (2002) 14-23.
- [49] Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan, *Sensors and Actuators*, B 71, (2000) 118-122.
- [50] Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan, *Sensors and Actuators*, B 72, (2001) 75-79.
- [51] Dan Xie, Yadong Jiang, Wei Pan, Dan Li, Zhiming Wu, Yanrong Li, *Sensors and Actuators.*, B 81, (2002) 158-164.
- [52] C. K. Tan, D. J. Blackwood, *Sensors and Actuators.*, B 71, (2000) 184-191.
- [53] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 65, (1994) 103.
- [54] N. F. Mott et I. N. Sneddon, « *Wave mechanisms and its applications* », Dover, New York (1963).
- [55] R. Fowler et L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. A*, 119, (1928) 173.
- [56] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, 40, (1964) 2472.
- [57] R. M. Hill, *Phil. Mag.*, 23, (1971) 1307.
- [58] W. Schottky, *Physic zf*, 15, (1914) 872.
- [59] J. Frenkel, *J. Exp. Theo. Phys.*, 8 (1938) 1242.

- [60] M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1758.
- [61] M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, S. Chatterjee, *Phys. Lett. A* 260 (1999) 138.
- [62] D. C. Trivedi, in : H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, Wiley, New York, 1997, pp. 505-570.
- [63] R. Pelster, G. Nimtz, B. Wessling, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 12718.
- [64] F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3677.
- [65] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, « *Solid State Physics* », Holt Saunders int. Ed., New York, 1976.
- [66] C. Kittel, « *Physique de l'Etat Solide* », Dunod, Paris, 1983.
- [67] Y. Quéré, « *Physique des Matériaux* », Ellipses, Paris, 1988.
- [68] M. A. Lampert et P. Mark, *Current Injection in Solids* (Academic, New York, 1970).
- [69] T. P. Nguyen, P. Destruel et P. Molinié, "Organic and Polymer Light Emitting Diodes", dans *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, ed H. S. Nalwa, Academic Press, 10, ch. 1 (2000).
- [70] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 109, 1492, 1958.
- [71] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120, 745, 1960.
- [72] M N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* 1, 1 (1968).
- [73] P. Chandrasekhar (Ed.), *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999, pp. 174-210.
- [74] N. F. Mott, E. A. Davis, « *Electronic Processes in non Crystalline Materials* », Clarendon press, Oxford, 1979.
- [75] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, *J. Phys. C*, 8, L49, 1975.
- [76] A. L. Efros, *J. Phys. C*, 9, 2021, 1976.
- [77] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, « *Electronic Properties of Doped Semiconductors* », Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [78] R. Pelster, G. Nimtz, B. Wessling, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 12718.
- [79] M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, S. Chatterjee, *Phys. Lett. A* 260 (1999) 138.
- [80] J. Tsukamoto, *Adv. Phys.* 41 (1992) 509.
- [81] S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth, in : H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, Wiley, New York, 1997, pp. 1-59.
- [82] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 44, 1973.
- [83] P. Sheng, J. Klafter, *Phys. Rev. B*, 27, 2583, 1983.
- [84] P. Sheng, E. K. Sichel, J. L. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 1197, 1978.
- [85] P. Sheng, *Phys. Rev. B*, 21, 2180, 1980.
- [86] M. N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B.*, 49 9 (1994) 5876.
- [87] M. N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B.*, 47 (1993) 5393.
- [88] O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B.*, 50 8 (1994) 5196.
- [89] L. Zuppiroli, S. Paschen, M. N. Bussac, *Synth. Met.* 69 (1995) 621.
- [90] T. Schimmel, G. Denninger, W. Riess, J. Voit, M. Schwoerer, W. Schoepe, H. Naarmann, *Synth. Met.* 69 (1995) 621.
- [91] C.K. Subramaniam, A.B.Kaise, P.W. Gilberd, C.J. Liu, *Solid State Commun.*, 97 (1996) 235
- [92] Resistivity measurements, <http://www.nsc.ernet.in/matscience/transport/>
- [93] Lin, H. C., "Integrated Electronics", pp. 105-108, Holden-Day, 1967.

- [94] Smits, F.M., "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe", Bell System Technical Journal, 37, 711, 1958.
- [95] Allison, J., "Electronic Engineering Materials and Devices", McGraw Hill, 1971, pp. 140-141.
- [96] Bar-Lev, A., "Semiconductors and Electronic Devices", Prentice Hall, 1979, pp. 24-245, and pp. 38-41.
- [97] Essex University ; <http://www.essex.ac.uk/>
- [98] M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1758.
- [99] M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17685.
- [100] S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth, in : H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, Wiley, New York, 1997, pp. 1-59.
- [101] M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, S. Chatterjee, *Phys. Lett. A* **260** (1999) 138.
- [102] S. Roth, "Hopping Conduction in Electrically Conducting Polymer", dans *Hopping Transport in Solids*, eds M. Pollak et B. I. Shlovskii (*North-Holland*) 377 (1991).
- [103] M. Reghu, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17685.
- [104] Q. Li, L. Cruz, P. Phillips, *Phys. Rev. B* **47-4** (1993) 1840.
- [105] C. K. Subramaniam, A. B. Kaiser, P. W. Gilberd, B. Weissling, *J. Polym. Sci. B : pol. Phys.*, **31** (1993) 1425.
- [106] C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **53** (1993) 293.
- [107] E. E. Havinga, L. W. Van Horssen, *Synth. Met.*, **16** (1986) 55.
- [108] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Schaclette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71** (3) (1979) 1506.
- [109] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **49-16** (1993) 5020.
- [110] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [111] E. M. Hamilton, *Phil. Mag.* **23**, 104 (1972).
- [112] A. L. Efros et B. I. Shlovskii, *Electron-Electron Interaction in Disordered Systems*, eds A. L. Efros et M. Pollak (*North-Holland*) 409.
- [113] J. Honzl, K. Ulbert, V. Hádek, M. Tlustáková, M. Metalová, *J. Polymer Sci. : Part C*, **16** (1969) 4465.
- [114] S. K. Jeong, J.S. Suh, E.J. Oh, Y. W. Park, C.Y. Kim and A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **69** (1995) 171.
- [115] Y. W. Park, J.S. Moon, M. K. Bak, J. I. Jin, *Synth. Met.*, **29** (1989) E 389.
-

CONCLUSION, PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons présenté une analyse optique, électrique et vibrationnelle de différents oligomères de la polyaniline. Dans un premier temps, nous avons brièvement présenté les polymères conducteurs et le dopage électronique de ces macromolécules puis nous avons souligné les principales applications potentielles de ces polymères. Nous nous sommes attachés alors à présenter plus particulièrement la famille des polyanilines avec leurs principales propriétés.

Puis, une étude par spectroscopies Raman de résonance et absorption optique a été menée sur des composés modèles comprenant de trois à cinq cycles de la polyanilines, et ceci, afin d'élucider les différentes configurations électroniques des oligoanilines neutres oxydés et dopés. Ces espèces radicalaires en solution ont été préparées chimiquement et électrochimiquement en milieu organique. Une attribution détaillée des vibrations fondamentales Raman de ces oligomères a été proposée. L'analyse de ces espèces radicalaires par diffusion Raman de résonance et absorption infrarouge a permis de mettre en évidence le caractère aromatique et semiquinone des segments présents dans ces espèces. Nous avons notamment montré que le doublet, sujet de nombreuses controverses, pointé autour de 1330 cm^{-1} sur le spectre Raman de l'éméraldine sel traduit la présence de deux isomères de conformations dans la forme conductrice des polyanilines.

La seconde partie de cette thèse a porté sur des oligomères de l'éméraldine sel à trois et cinq cycles en phase solide. Les caractéristiques Raman, et infrarouge du B3 ont été obtenues à l'état solide cristallisé.

Puis nous avons présenté les résultats obtenus sur des films déposés en couches minces. Nous avons alors présenté les paramètres de mise en œuvre, les résultats expérimentaux obtenus par microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique et par spectroscopie Raman de l'ensemble de ces composés.

L'étude vibrationnelle des couches minces établie, nous avons réalisé l'étude vibrationnelle et électrique de couches minces dopé. Le dopage par protonation par action de vapeur d'acide chlorhydrique a été caractérisé par spectroscopie Raman et par mesure de conductivité en fonction du dopage et de la

température. Une discussion sur les effets de ce dopage, mis en évidence par la spectroscopie Raman de résonance, a été proposée.

Ce dernier travail a permis de confirmer les potentialités des oligoanilines comme matériaux actifs dans les capteurs de gaz. Ces études tout à fait préliminaire doivent se poursuivre avec la mise en place d'un banc de test et d'électrodes interdigitées afin d'augmenter la sensibilité du dispositif. D'ores et déjà, nous avons établi les paramètres de dépôt des couches actives et les moyens de caractérisation du dopage. Des études plus fines du comportement électriques devront se poursuivre pour renforcer les connaissances de ces matériaux vis-à-vis de vapeurs organiques et de pouvoir les envisager concrètement leur intégration dans les capteurs chimiques.

Résumé en français :

L'objectif majeur de cette thèse vise à déterminer les mécanismes de dopage des oligoanilines et trouver les meilleures conditions d'élaboration de couches minces d'oligoanilines en vue de leur intégration comme matériaux actifs dans les capteurs.

Dans un premier temps nous présentons une étude spectroélectrochimique des oligoanilines en solution afin de déterminer leur structure électronique à l'état neutre puis de suivre les modifications de cette structure électronique lors de l'oxydation et de la protonation. A l'aide de ces différents résultats, nous avons pu faire correspondre les variations de position des bandes Raman observées avec les variations des constantes de forces considérées. L'interprétation de ces ajustements nous a amenés à proposer des schémas réactionnels.

Ensuite nous présentons les caractérisations cristallographique et optique de monocristaux de terphényldiamine. Deux structures sont ainsi mise en évidence et caractérisées finement, travail déterminant pour l'étude des oligoanilines déposées en couches minces. Les paramètres de dépôts des couches minces sont alors présentés et l'étude de ces couches est réalisée par microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage et enfin par spectroscopie Raman. L'influence des conditions de mise en œuvre sont mise en avant ainsi que les conséquences sur la morphologie et la nature des espèces dopées.

Finalement, après une étude bibliographique sur les capteurs et sur les modèles de conduction dans les polymères et les oligomères conducteurs, une étude des propriétés électriques en fonction du dopage par vapeurs et en fonction de la température est présentée.

Mots-clés : oligoaniline, polyaniline, spectroscopie optique, microscopie, couches minces ; Raman

Optical, morphological, and electrical characterizations of the oligoanilines: application for sensors

Summary :

Objective of this thesis aim to determine the doping mechanisms of the oligoanilines and to find the best conditions of elaboration of the oligoanilines thin films in order to integrate them as an active materials in the sensors.

Initially, we present a spectroelectrochemical study of the oligoanilines in solution in order to determine their electronic structure in the neutral states then to follow the modifications of this electronic structure at the time of the oxidation and the protonation. With the help of (Using) these different results, we could make correspond the variations of position of the Raman shifts observed with the variations of the considered force constants. The interpretation of these adjustments brought us to propose a reactional diagrams.

Then, we present the crystallographic and optical characterizations of the single crystals of terphényldiamine. Two structures are thus placed in a prominent position, and delicately characterized, determinant work for the study of oligoanilines deposited in thin films. The deposition parameters of thin films are then presented, and the study of these films is realised by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and at last by Raman spectroscopy. The influence of the conditions of carrying into effect are set ahead as well as the consequences on the morphology, and the nature of doped species.

Finally, after a bibliographical study on the sensors, and on the conduction models in the polymers and the conducting oligomers, a study of the electrical proprieties in function of doping by vapours and in function of the temperature is presented.

Keywords : oligoaniline, polyaniline, optical spectroscopy, microscopy, thin solid films, Raman.

Discipline : Sciences des Matériaux

N° :

(ne rien inscrire, attribué par la bibliothèque)